

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA
Y GEOGRÁFICA**

UNIDAD DE POSTGRADO

**Optimización del proceso de lixiviación clorurante en
medio ácido oxidante de concentrados sulfurados de
cobre**

TESIS

para optar el grado académico de Magíster en Ingeniería Metalúrgica con
mención en Metalurgia Extractiva

AUTOR

Sósimo Isidoro Fernández Salinas

ASESOR

Vidal Sixto Aramburu Rojas

Lima – Perú

2007



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA

UNIDAD DE POSTGRADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

SUSTENTACIÓN PÚBLICA

En la ciudad Universitaria de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos Lima, a los siete días del mes de febrero del 2008, siendo las 11.00 horas, se reúnen los suscritos miembros del JURADO EXAMINADOR DE TESIS, nombrado mediante Dictamen N.º 04/UPG-FIGMMG/2008 con fecha 18 de enero del 2008, con la finalidad de evaluar la sustentación oral de la siguiente tesis:

TITULO

«OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN CLORURANTE EN MEDIO ÁCIDO OXIDANTE DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE COBRE»

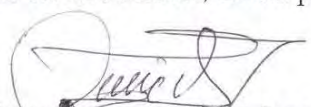
Que presenta el Bachiller SÓSIMO ISIDORO FERNÁNDEZ SALINAS, para optar el Grado de Magíster en Ingeniería Metalúrgica con mención Metalurgia Extractiva.

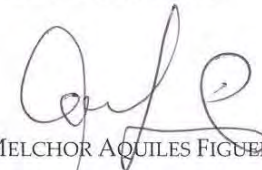
El secretario del Jurado Examinador de la Tesis, analiza el expediente N.º85/UPG-FIGMMG/2007, en el marco legal y Estatutario de la Ley Universitaria, acreditando que tiene todos los documentos y cumplió con las etapas del trámite según el «Reglamento de los Estudios de Maestría» (Art. 06)

Luego de la Sustentación de la Tesis, los miembros del Jurado Examinador procedieron a aplicar la escala descrita en el Art. 8 del precitado Reglamento, correspondiéndole al graduando la siguiente calificación:

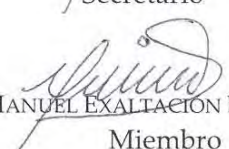
APROBADO POR VNANIMIDAD

Habiendo sido aprobada la sustentación de la tesis, el Presidente recomienda a la Facultad que se le otorgue el Grado Académico de Magíster en Ingeniería Metalúrgica con mención Metalurgia Extractiva al Bachiller SÓSIMO ISIDORO FERNÁNDEZ SALINAS. Siendo las 12.00 horas, se dio por concluido al acto académico


MG. PABLO ANTONIO NÚÑEZ JARA
Presidente


MG. MELCHOR AQUILES FIGUEROA LOLI
Secretario


MG. ROSA AMELIA CORONADO FALCÓN
Miembro


MG. MANUEL EXALTACIÓN BEJAR RAMOS
Miembro


MG. VIDAL SIXTO ARAMBURU ROJAS
Asesor

A DIOS

A quien debo la luz de mi existencia, por haberme puesto en este mundo y permitirme admirar los secretos de su sabiduría para la creación del universo científico.

DEDICATORIA

A mi Padre:

Quien siempre es ejemplo, apoyo
y sabiduría; en reconocimiento a
su esfuerzo para desarrollarme.

A mi Madre:

A su memoria como homenaje
póstumo a su cariño, dedicación y
consejos que añoro.

A mis hermanos:

Quienes con su apoyo incondicional en
mi formación profesional y logro de mis
aspiraciones son fuente inagotable de
estimulo y superación.

A mis amigos:

Quienes me brindaron sus valiosas
experiencias y conocimientos para el
desarrollo de esta tesis.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi gratitud:

Al M. Sc. Vidal Aramburú Rojas, asesor de la tesis, por su valiosa orientación en la elaboración y culminación de este trabajo.

Al M. Sc. Pablo A. Núñez Jara, por brindarme su valioso conocimiento, apoyo con información, ideas y sugerencias para el feliz logro de esta tesis.

Al M. Sc. Melchor A. Figueroa Loli, por su apoyo incondicional y su experiencia profesional en la metodología de la investigación y sugerencias.

A los Ing. Pedro Gagliuffi e Ing. Pilar Aviles, por el apoyo incondicional en los análisis mineragráfico y químico; mi gratitud y reconocimiento.

Al M. Sc. Severo Palacios C., por su aporte, apoyo en los ensayos y consejos de su experiencia en el campo de la investigación.

A todos y cada uno de los que de alguna manera u otra forma hicieron posible la culminación del presente trabajo.

INDICE GENERAL

RESUMEN

ABSTRACT

NOMENCLATURA

1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ANTECEDENTES.....	3
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
1.2.1. Descripción del Problema.....	5
1.3. OBJETIVOS.....	6
1.3.1. Objetivos Generales.....	6
1.3.2. Objetivos Específicos.....	6
1.4. HIPÓTESIS	6
1.5. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	7
2. CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	8
2.1. TEORIA Y CONCEPTOS	8
2.1.1. Concentración por Flotación.....	8
2.1.2. Lixiviación.....	8
2.1.3. Agentes Oxidantes.....	9
2.1.4. Agentes Lixiviantes.....	9
2.2. LIXIVIACION DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE COBRE.....	10
2.2.1. Comportamiento de minerales sulfurados.....	11
2.3. CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO.....	11
2.3.1. Análisis Mineragráfico.....	11
2.4. ANÁLISIS QUÍMICO.....	12
2.5. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO.....	12
2.6. ANÁLISIS DIFRACCIÓN DE RAYOS X	12
2.7. FÍSICO QUIMICA DE LIXIVIACIÓN DEL CONCENTRADO DE COBRE...13	13
2.8. TERMODINÁMICA DE LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA.....	15
2.9. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.....	19

2.10. DEFINICIÓN DE TÉRMINOS.....	23
2.10.1. Variables del proceso.....	23
2.10.2. Variables dependientes.....	24
2.10.3. Variables independientes.....	24
2.11. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	25
2.11.1. Aplicaciones del diseño experimental.....	25
2.11.2. Optimización.....	26
2.11.3. Experimento factorial.....	26
2.11.4. Diseño factorial.....	27
2.11.4.1. Diseño factorial de dos factores.....	27
2.11.5. Diseño Factorial Simple para la Lixiviación del Concentrado.....	29
2.11.5.1. Calculo de efectos.....	29
2.11.5.2. Análisis de varianza.....	29
2.11.5.3. Grados de libertad.....	31
2.11.5.4. Suma de cuadrados para la curvatura.....	33
2.11.5.5. Modelo matemático.....	34
2.11.5.6. Análisis de residuos.....	35
2.11.5.7. Descodificación del modelo matemático a escala natural..	36
2.11.6. Diseño hexagonal.....	37
2.11.6.1. Modelo matemático para diseños rotables.....	38
2.11.6.2. Análisis de varianza o significancia de los coeficientes....	40
2.11.6.3. Evaluación del modelo matemático.....	41
2.11.6.4. Análisis de máximos y mínimos.....	42
2.11.6.5. Condiciones óptimas de las variables controlables.....	43
3. CAPÍTULO III: MARCO METODOLOGICO	44
3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	44
3.2. POBLACIÓN Y MUESTRAS.....	44
3.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE DATOS.....	44
3.4.- CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO.....	45
3.4.1. Análisis Químico.....	45
3.4.2. Análisis Granulométrico.....	45
3.4.3. Análisis Mineragráfico.....	46
3.4.3.1. Resultados de Microscopia Óptica.....	46
3.4.3.1.1. Mineral Calcopirita.....	47
3.4.3.1.2. Mineral Covelita.....	47
3.4.3.1.3. Mineral Esfalerita.....	47
3.4.3.1.4. Mineral Pirita.....	47
3.4.3.1.5. Mineral Pirrotita.....	47
3.4.3.2. Resultados del análisis modal.....	48
3.4.3.3. Medición de grados de liberación.....	48
3.4.4. Análisis Difracción de Rayos X.....	50

4. CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51
4.1. EQUIPOS Y REACTIVOS.....	51
4.2. PREPARACIÓN DEL CONCENTRADO.....	52
4.3. PRUEBAS METALÚRGICAS DE LIXIVIACIÓN DEL CONCENTRADO...54	
4.3.1. Pruebas Preliminares.....	57
4.3.2. Pruebas Metalúrgicas de Selección de Variables.....	57
4.3.3. Pruebas Metalúrgicas con Diseño Factorial.....	57
4.3.4. Pruebas Metalúrgicas de Optimización de Lixiviación clorurante en medio Ácido oxidantes con diseño hexagonal.....	58
5. CAPÍTULO V: DISCUSION DE RESULTADOS.....	61
5.1. EVALUACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES CON DISEÑO FACTORIAL	61
5.1.1. Calculo de Efectos.....	63
5.1.2. Análisis de Varianza.....	63
5.1.3. Modelo Matemático.....	65
5.1.4. Análisis de Residuos.....	67
5.1.5. Descodificación del Modelo Matemático a Escala Natural.....	69
5.2. EVALUACION DE LAS PRUEBAS CON DISEÑO HEXAGONAL.....	75
5.2.1. Estimación del Modelo Matemático para el Diseño Hexagonal.....	75
5.2.2. Transformación de la Ecuación Matemática a Escala Natural.....	77
5.2.3. Cálculos para determinar la significancia de las Variables.....	79
5.2.4. Evaluación del Modelo Matemático (Test de Fisher).....	80
5.2.5. Determinación del Tipo de Grafica que representa la Ecuación por Máximos y Mínimos.....	81
5.2.6. Determinación de las Condiciones Óptimas de las Variables.....	82
6. CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	87
6.1.- CONCLUSIONES.....	87
6.2.- RECOMENDACIONES.....	88
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	
8. ANEXOS	

NOMENCLATURA

Y_i	Variable dependiente
X_i	Variable controlable
μ_i	Variable no controlable
z_i	Variable desconocida
h_i	Variable indirecta
Y_{ijk}	Variable respuesta
μ	Efecto medio general
τ_i	Efecto del i-ésimo nivel del factor región A
β_j	Efecto de j-ésimo del factor columna B
$(\tau\beta)_{ij}$	Efecto de la interacción entre τ y β
ε_{ijk}	Componente del error aleatorio
E_{x_i}	Efecto de las variables
ΣY_+	Sumatoria de las respuestas correspondientes al nivel superior de la variable en estudio
ΣY_-	Sumatoria de las respuestas correspondiente al nivel inferior de la variable en estudio
N	Número de pruebas experimentales
n	Número de replicas
SS_T	Suma total de cuadrados
SS_A	Suma de cuadrados debido a los reglones o al factor A
SS_B	Suma de cuadrados debido a las columnas o al factor B
SS_{AB}	Suma de cuadrados debido a las interacciones entre A y B
SS_E	Suma de cuadrados debido al error.
$E(MS_A)$	Valor esperado de la media de cuadrados de A
$E(MS_B)$	Valor esperado de la media de cuadrados de B
σ^2	Variancia del error
F	Distribuidor de F
$Y_{...}$	El total general de todas las observaciones
$Y_{i..}$	El total de las observaciones bajo el i-ésimo nivel del factor A
$Y_{.j.}$	El total de las observaciones de j-ésimo nivel del factor B

$Y_{ij.}$	El total de las observaciones bajo la ij-ésima delda.
$\bar{Y}_{i..}$	Promedio de observaciones del reglón
$\bar{Y}_{.j.}$	Promedio de las observaciones de la columna
$\bar{Y}_{ij.}$	Promedio de las observaciones de la celda
$\bar{Y}_{...}$	Promedio general de todas las observaciones
F_{α, f_1, f_2}	Distribuidor F de tablas
F_o	Distribuidor F calculado
$SS_{\text{curvatura}}$	Suma de cuadrados para la curvatura
\bar{Y}	Promedio de todas las replicas en el centro
\bar{Y}_o	Promedio de los puntos exteriores del diseño
f_1	Grados de libertad de los efectos e interacciones = 1
f_2	Grados de libertad de la suma de cuadrados del error
f_3	Grados de libertad de la suma total de cuadrados ($Nn - 1$)
SCM_R	Suma de cuadrados del residual
I	Es el número de parámetros del modelo matemático
f_4	Grados de libertad del residual ($N-I$)
α	Nivel de confianza
Z_j^o	Centro del diseño de la variable j
ΔZ_j	Radio del diseño de la variable j
ε	Es el resultado de la división Z_j^o entre ΔZ_j
X^T	Transpuesta de la matriz X
$[X^T X]^{-1}$	Matriz de correlación
$[B]$	Matriz $([X]^T [X])^{-1} ([X]^T [Y])$
T_j	Test t
S_{bj}	Desviación estándar asociado a los coeficientes
C_{ij}	Son los elementos de la diagonal de la matriz de correlación $(X^T X)^{-1}$
S_e	Desviación estándar del error experimental
Y_i^o	Replicas en el punto central del diseño

\bar{Y}^o	Promedio de todas las replicas en el punto central del diseño
No	Número de replicas en el centro del diseño
MS _E	Suma de cuadrados medios del error
SS _R	Suma de cuadrados del residuo
SS _{FA}	Suma de cuadrados de falta de ajuste
Y _{est}	Respuesta calculada
Y _{obs}	Respuesta observada
a ₀	Termino independiente del modelo matemático en escala natural
b ₀	Coeficiente del modelo matemático de segundo orden b _j

RESUMEN

En la búsqueda de procesos hidrometalúrgicos para la disolución de cobre a nivel de laboratorio, partiendo de un concentrado de cobre sulfurado, siendo éste producto proveniente de un proceso de flotación proporcionado por la Empresa Minera Condestable S.A.

La caracterización del concentrado se realizó en la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Geológica de la UNMSM, en un microscopio óptico polarizado, en briquetas pulidas en el rango de +100 mallas hasta -325 mallas; en el cual se observa la presencia de cobre en aproximadamente de 87% en volumen y especies mineralógicas importantes, además incluye material estéril o gangas.

El presente trabajo de investigación esta orientado a buscar nuevos esquemas de tratamiento de disolución de concentrados de cobre con oxidantes fuertes combinados de cloruro férrico y nitrato de sodio en una solución ácido clorurante; los productos de esta lixiviación genera cobre y azufre elemental.

La variables estudiadas en la investigación fueron el tamaño de partícula, concentración de los oxidantes, temperatura, pH de la solución y velocidad de agitación (RPM) de la lixiviación.

El modelo matemático del proceso de lixiviación del presente trabajo de investigación es:

$$Y = 49.32 + 0.056 (\text{FeCl}_3) + 0.185(\text{NaCl}) + 0.0017(\text{FeCl}_3)^2 + 0.00032(\text{NaCl})^2 - 0.0021(\text{FeCl}_3)(\text{NaCl})$$

Las condiciones óptimas, en base al modelo matemático de la concentración de FeCl_3 , NaCl y NaNO_3 son: 169.75, 293.75 y 40,00 gr/lit, respectivamente.

La reacción de disolución es controlada por la transferencia de masa y por la difusión del oxidante a través de la película de azufre formada; ha permitido afirmar que si la concentración de cloruro férrico es alta, la velocidad de la

reacción es controlada por el cloruro de sodio; si la concentración de cloruro férrico es baja la velocidad de reacción es controlada por la difusión de cloruro férrico.

En base al diseño experimental se ha seleccionado las variables más importantes en orden de importancia: FeCl_3 , NaCl y NaNO_3 .

El uso de diseño experimental ha permitido formular el modelo matemático para el proceso de lixiviación y verificar la influencia de las variables independientes que más influyen en el proceso de lixiviación, dando como resultado que se puede alcanzar hasta un 76 % en las condiciones en que está propuesto el diseño en una granulometría de 70 % -200 mallas.

ABSTRACT

In the search for hydrometallurgical processes for the dissolution of copper at the laboratory from a concentrate copper sulphide which this product from a process of flotation provided by the Empresa Minera Condestable SA.

The characterization of the concentrate was conducted in the Academic Training School of Engineering Geological - UNMSM, in a polarized light microscope, briquettes polished in the range of +100 mesh to -325 mesh, in which he noted the presence of copper in approximately 87% by volume and mineralogical important species, also includes sterile materials or bargains.

This research work is aimed at seeking new treatment of dissolution of copper concentrates combined with strong oxidizing ferric chloride and sodium nitrate in a solution acid chlorinate; products of this leaching generated copper and elemental sulphur.

The variables studied in the investigation were the particle size, concentration of oxidants, temperature, pH of the solution and stirring speed (RPM) leaching. The mathematical model of the leaching process of this research work is:

$$Y = 49.32 + 0.056 (\text{FeCl}_3) + 0.185 (\text{NaCl}) + 0.0017 (\text{FeCl}_3)^2 + 0.00032 (\text{NaCl})^2 - 0.0021 (\text{FeCl}_3) (\text{NaCl}).$$

The optimum conditions, based on the mathematical model of the concentration of FeCl_3 , NaCl and NaNO_3 are 169.75 gr/lit, 293.75 gr/lit and 40.00 gr/lit, respectively.

The reaction of dissolution is controlled by the mass transfer and diffusion oxidizer through the film formed sulphur has allowed state that if the concentration of ferric chloride is high, the speed of the reaction is controlled by the chloride sodium; if the concentration of ferric chloride is the low reaction rate is controlled by the diffusion of ferric chloride.

Based on the experimental design was selected the most important variables in order of importance: FeCl_3 , NaCl and NaNO_3 .

The use of experimental design has allowed formulate a mathematical model for the leaching process and check the influence of the independent variables that most affect the leaching process, resulting in that can be as much as 76% under the conditions in which it is the proposed design at a particle size of 70% -200 mesh.

CAPÍTULO I

INTRODUCCION

El interés de la hidrometalurgia en la extracción de metales de concentrados y menas se debe principalmente a la preocupación actual por controlar la contaminación ambiental producida por los procesos pirometalúrgicos y el aumento creciente de la demanda de cobre. Existen normas exigentes que restringen la contaminación ambiental y un aumento de la producción de los minerales y concentrados que hacen bajar la eficiencia y por lo tanto la economía de los procesos convencionales.

La lixiviación de sulfuros en condiciones adecuadas de oxidación, produce como subproducto azufre elemental que es fácil de almacenar, transportar y convertir en H_2SO_4 conforme a los requerimientos de los usuarios.

En cambio, el anhídrido sulfuroso producido en las fundiciones de concentrados debe ser convertido directamente en H_2SO_4 para la eliminación del SO_2 , el almacenamiento y transporte de H_2SO_4 es dificultoso. Asimismo, la conversión de SO_2 en azufre elemental es muy costoso.

La producción del cobre fino mundial proviene del tratamiento de minerales sulfurados. El proceso generalmente involucra la obtención de concentrados, los cuales se procesan vía fusión, conversión y electro deposición a través de la pirometalurgia. Estas etapas de la pirometalurgia asociadas a este tipo de producción, son grandes liberadoras de dióxido de azufre (SO_2), compuesto altamente contaminante que produce serios trastornos ecológicos en el medio ambiente.

La calcopirita es el mineral de cobre más abundante en el Perú y es refractario a una simple lixiviación ácida, dado que las reacciones de la disolución no son simples cambios químicos, sino que además el estado de oxidación de la calcopirita, necesita la presencia de oxidantes fuertes y/o combinaciones.

Diversos investigadores han realizado estudios y emitidos criterios reconocidos mundialmente, desde el tamaño de la partícula, pasando por utilizar catalizadores a efecto de obtener la disolución completa de la calcopirita.

En el presente estudio se plantea ante la diversidad de antecedentes encontrados en la bibliografía y la necesidad de mejorar el conocimiento del mecanismo de la disolución de un concentrado de calcopirita en medio ácido usando iones Fe^{3+} y NO_3^- como agentes oxidantes y el ión Cl^- como agente complejante y así determinar la etapa que controla el proceso y optimizar el proceso de disolución de concentrados de cobre.

1.1.- ANTECEDENTES:

El cobre es uno de metales mas conocidos y usados por el hombre desde la antigüedad.

La producción de cobre se remonta al año 6,000 a.C.; el hombre primitivo conocía la manera de obtener a través de la fundición de minerales de cobre, utilizando diversos instrumentos.

En el Perú, el cobre es conocido desde la época pre – inca. Los incas asimilaron técnicas metalúrgicas de pueblos conquistados, como Chimú y Moche. Obtuvieron cobre mediante técnicas de procesos metalúrgicos que superaron el 99 % de contenido fino. Sus conocimientos alcanzaron técnicas de laminación y estirado del cobre, así como sus aleaciones con otros metales, obteniendo bronces y otras aleaciones destinadas a la elaboración de herramientas.

Por lo tanto, el cobre tenia importancia muy grande desde el punto de vista económico, superando incluso a la plata y oro que tenían sólo un valor ornamental.

En el siglo XIX, la producción nacional de metales preciosos quedo relegado a un segundo plano como consecuencia de la mayor demanda de los países industrializados por los metales básicos como el cobre. Hoy siglo XXI las exportaciones representan el 41.0%, frente al oro que alcanza a 29.0 %.

El cobre por sus propiedades y cualidades especiales es uno de los metales más útiles al hombre y tiene muchas aplicaciones, en la industria eléctrica (hilos, cables, motores). Por sus propiedades de buena conductibilidad eléctrica, maleabilidad y ductilidad. Asimismo, su uso en la industria de las telecomunicaciones, automotriz y otros.

El cobre se utiliza también en aleaciones con otros metales como cinc, plomo, estaño, níquel, en diferentes proporciones de acuerdo a su uso:

En joyería y orfebrería, aleaciones con un 80 % Cu y 20 % Zn; medallas acuñadas 92 % Cu, 8 % Sn, Etc.

El cobre por todos estos antecedentes es muy importante en la vida del hombre moderno; por tal motivo su conocimiento lleva a estudios e investigaciones cada vez más profunda en el proceso de producción y la optimización respectiva, es decir utilizar procesos cada vez más prácticos con la finalidad de obtener el máximo posible del metal con la inversión mínima; se vienen realizando investigaciones a nivel mundial en su optimización, tanto en el aspecto de producción pirometalúrgica tradicional que tiene algunas desventajas con respecto al medio ambiente, en generar SO₂ como gas ácido hacia la atmósfera; en su lugar se esta tratando de producir por medios hidrometalúrgicos que lleva algunas ventajas frente al proceso pirometalúrgico.

El proceso de lixiviación en medio clorurante para el tratamiento de concentrados sulfurados, se ha desarrollado hace muchos años. En la tabla 1, se presenta una revisión del desarrollo de procesos en este campo.

Tabla Nº 1.

Desarrollo de procesos hidrometalúrgicos en medio clorurado para materiales sulfurados complejos

Nombre	Lixiviación		Producción metal	Estado desarrollo	Observaciones
	Reactivo	Condición			
CLEAR U.S.A.	Cu ²⁺ NaCl Aire/O ₂ Cemento de cobre	Dos etapas (1) reducción a 107 °C (2) Oxidación con O ₂ a 140 °C	Electro-obtención directa de Cu/Cl en celdas de diafragma	Operación de una planta piloto comercial de 100 t/d para concentrados	Probable avance de los procesos de cloruración
MINEMET FRANCIA	Cu ²⁺ NaCl	Dos etapas en contracorriente a 95 °C	Electro-obtención de cobre en solución de sulfato	Escala planta piloto	Pirita no es atacada, oxidación de Cu ₊ a Cu ₂₊ , durante la SX control del pH
DEXTEC AUSTRIA	NaCl, Aire electrolítico 1 KWh/Kg HCl	Disolución anódica en presencia de aire a pH 2-2,5	Deposición electrolítica durante la lixiviación anódica y catódica	Escala piloto de 300, celda de 10 m ³ industriales	Aplicación para cobre, podría tener una aplicación más general
CANMET CANADA	FeCl ₃ HCl NaCl	Dos etapas a 105 °C	Cementación de Cu por plomo	Prueba Bach en laboratorio	Desarrollo de flujograma para complejos

1.2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.2.1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La lixiviación de calcopirita (CuFeS_2) a diferencia de los sulfuros secundarios (Cu_2S y CuS) tiene resultados muy pobres metalúrgicamente. A pesar de los numerosos trabajos de investigación y de desarrollo realizados en todo el mundo en la últimas décadas, no existe todavía un proceso económicamente viable a nivel industrial para lixiviar minerales o procesar concentrados de calcopirita por la hidrometalurgia, aun cuando algunos han llegado a la etapa de planta piloto.

Uno de los factores que incentivan la búsqueda de una tecnología hidrometalúrgica para la lixiviación de concentrados de cobre, como alternativa al proceso pirometalúrgico de fundición, se puede mencionar; los siguientes:

- 1.- La calcopirita es una de las especies minerales más abundantes de cobre en la corteza terrestre.
- 2.- Los minerales de ley relativamente bajas con contenidos de impurezas como As, Hg, ó Sb.
- 3.- Alta inversión
- 4.- Cuando la emisiones de gases como el anhídrido sulfuroso (SO_2) es un problema, o existe dificultad en la colocación del ácido sulfúrico producido.

Por otro lado los procesos hidrometalúrgicos tienen las siguientes ventajas:

- 1.- No tienen emisiones de gases sulfurosos, SO_2 ; quedando el azufre elemental en el residuo.
- 2.- Requieren menores inversiones y pueden operar a escalas menores.

Ante las ventajas planteadas por el proceso de la hidrometalurgia, el presente estudio de investigación “Optimización del proceso de lixiviación clorurante en medio ácido oxidante de concentrados sulfurados de cobre”, es una alternativa viable para recuperar cobre directamente de los concentrados de flotación.

1.3.- OBJETIVOS

Los objetivos fijados en el desarrollo del presente trabajo de investigación se ha considerado lo siguiente:

1.3.1.- OBJETIVOS GENERALES

Establecer la relación de la recuperación de cobre y las variables en estudio, para obtener un modelo que represente el comportamiento del proceso.

Utilizar los diseños experimentales en el estudio de la investigación para el modelamiento matemático del proceso.

1.3.1.1.- OBJETIVOS ESPECIFICOS

- a) Determinar la recuperación de cobre, aplicando un modelo matemático que represente el proceso de lixiviación de concentrado de cobre.
- b) Determinar la influencia de los factores FeCl_3 , NaNO_3 y NaCl .
- c) Disminución de la contaminación del medio ambiente, eliminando la producción de SO_2 .

1.4.- HIPÓTESIS

El uso del cloruro férrico y nitrato de sodio en un medio ácido clorurante , mejorará la recuperación de cobre del concentrado de mineral sulfurado y disminuirá la contaminación del medio ambiente.

El modelo matemático definirá con mayor precisión el proceso en estudio.

1.5.- JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación se justifica por que con el proceso planteado se reduce la emisión de SO_2 al medio ambiente, que es un gas contaminante porque últimamente las exigencias ambientales son cada vez más rigurosas y la tendencia es encontrar tecnologías limpias.

Además, con este proceso es posible obtener cobre, a partir de los concentrados bajando los costos de operación y el tamaño de los módulos, estudiando la influencia de un medio ácido oxidante clorurante en la lixiviación de concentrado de sulfuro de cobre.

La investigación se proyecta en reducir el volumen de exportación como concentrados de cobre.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1.- TEORÍA Y CONCEPTOS

2.1.1.- CONCENTRACIÓN POR FLOTACIÓN

Es un proceso metalúrgico que permite realizar la separación de los minerales valiosos, del material estéril (Gangas). La separación se efectúa en pulpa, donde las partículas del mineral con agua forman una pulpa que se mantiene en suspensión por medio de reactivos químicos especiales que son definidos para cada tipo de mineral que hacen que algunos presenten factores hidrofóbicos y otros hidrofílicos y esta pulpa es agitada con aire donde unas partículas valiosas se adhieren a las burbujas que son retiradas para su posterior tratamiento; los materiales estériles quedan dentro de la pulpa por que no han sido afectadas por los reactivos químicos considerados (44, 52).

La flotación se realiza normalmente sobre los minerales sulfurados y los minerales recuperados tienen una concentración de mayor riqueza que puede ser vendido o tratado por otros medios para la recuperación del metal en estudio o del proceso.

2.1.2.- LIXIVIACION

Es el procedimiento que tiene por finalidad la recuperación de un metal de un concentrado o una mena, mediante un disolvente y la separación de la solución resultante de la fracción sin disolver (47,48).

La lixiviación es un proceso de la hidrometalurgia mediante el cual se extraen los metales de los minerales que contienen especies económicamente recuperables, a partir de una solución.

2.1.3.- AGENTES OXIDANTES

Un análisis de solubilidad de los sulfuros de metales, nos va permitir visualizar de manera cualitativa las diferentes especies a los cuales esta unido:

- a) Los cationes del grupo IA; Ba^{2+} y otros producen sulfuros solubles en agua.
- b) Los cationes como Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Etc., producen sulfuros insolubles en agua, pero se disuelven en ácidos fuertes (HCl , H_2SO_4).
- c) Los cationes como Cu^{2+} , Hg^+ , Pb^{2+} , Etc., producen sulfuros insolubles en agua y ácidos fuertes.

2.1.4.- AGENTES LIXIVIANTES

Existen una serie de variables que influyen decisivamente en la elección del agente lixiviante ideal para cada operación, como la naturaleza del mineral o concentrado a lixiviar y deben tener algunas de las siguientes características (38):

- a) Que sea selectivo, es decir, que disuelva en forma efectiva el metal que se pretende recuperar y que sea prácticamente inerte con los demás componentes del mineral o concentrado.
- b) Que la concentración del agente lixiviante no sea muy alta y que reaccione disolviendo los valores metálicos a la temperatura ambiente.
- c) Los valores metálicos disueltos que se encuentran en fase acuosa pueda recuperarse fácilmente precipitándoles, con un reactivo químico o por precipitación electrolítica
- d) Que sea barato y
- e) Que no sea toxico.
- f) Que sea regenerable

Los agentes lixiviantes mas utilizados:

- Agua, Aire, peroxido de hidrógeno
- Disoluciones de sales en agua (Sulfato férrico, cloruro férrico, cloruro de sodio, cianuro sódico, tío sulfato).
- Ácidos:
 - Ácido sulfúrico

- Ácido clorhídrico
- Ácido nítrico
- Bases:
 - Hidróxido de sodio
 - Hidróxido de amonio

2.2.- LIXIVIACION DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE

Los minerales sulfurados de cobre son aquellas especies minerales que contienen azufre en la forma de sulfuro (número de oxidación -2). Estos minerales son tratados por procesos pirometalúrgicos.

Estos procesos pirometalúrgicos ofrecen algunas ventajas:

- La velocidad de reacción es rápida.
- Se puede cambiar el punto equilibrio por variación de la temperatura.
- Es para tratamientos de altas concentraciones de minerales.

Los procesos pirometalúrgicos tienen algunas desventajas:

- Tienen altos costos en combustibles
- La emisión de gases tóxicos como SO_2 afecta el medio ambiente
- La mano de obra es calificada es cara.

Por otro lado los procesos hidrometalúrgicos como la lixiviación, pueden eliminar estas desventajas en el tratamiento de minerales sulfurados, y tienen ciertas características:

- Los minerales sulfurados de baja ley que no pueden fundirse por los altos costos en el proceso.
- Las operaciones unitarias en el tratamiento de minerales sulfurados pueden tener un mejor control.
- Algunas etapas del proceso pueden reducirse en la obtención de cobre.

2.2.1.- COMPORTAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS

En la naturaleza, los minerales sulfurados se encuentran en diferentes tipos como:

- Minerales sulfurados secundarios
 - Calcosita Cu_2S
 - Covelita CuS
 - Bornita Cu_5FeS_4
- Minerales sulfurados primarios
 - Calcopirita CuFeS_2
 - La pirita FeS_2

Los minerales sulfurados primarios de cobre por su naturaleza son refractarios a la acción de los reactivos químicos.

La calcopirita es uno de los minerales sulfurados que tiene una estabilidad al ataque químico; y se recurre al uso de agentes oxidantes fuertes o una combinación de éstos para romper los enlaces metal – sulfuro.

2.3.- CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO DE COBRE

Para cualquier estudio de investigación metalúrgica, se elige primero que tipo de concentrado o mineral vamos a estudiar y cuales son sus acompañantes mineralógicos, como están asociados y de acuerdo a este estudio se puede elegir un método adecuado para el procesamiento del mineral.

2.3.1.- CARACTERIZACIÓN MINERAGRÁFICO

El análisis mineralógico es muy útil, en cualquier estudio de investigación que se requiera recuperar el contenido metálico de un mineral: primero tenemos que conocer el tipo de concentrado o mineral en estudio, cuales son sus acompañantes mineralógicos y como están asociados; con estos datos disponibles se puede determinar el comportamiento metalúrgico del mineral o concentrado.

El estudio de análisis mineralógico corresponde a una evaluación especializada, donde la información incluye:

2.3.1.1.- ANÁLISIS MODAL

Es una determinación estadística de los acompañantes minerales, además es la cuantificación de las especies minerales y de la ganga y las definiciones de sus asociaciones, que incluye microfotografías de las especies representativas y las entrelazadas para su posible liberación.

2.4.- ANÁLISIS QUÍMICO

El estudio de análisis químico del cobre soluble y total, el consumo de ácido, de los agentes oxidantes que son los elementos importantes para el tratamiento y de la definición de las especies químicas presentes en el mineral o concentrado.

Este estudio incluye el análisis de leyes de cabeza total del concentrado de flotación y por fracción granulométrica, y la determinación de impurezas que se encuentran en el concentrado.

2.5.- ANÁLISIS GRANULOMETRICO

La conminución, reducción de tamaño del mineral lleva a un análisis especializado de pruebas de chancado (tritución) hasta la molienda; existen equipos y modelos teóricos para evaluar la distribución granulométrica tanto a nivel industrial como a escala de laboratorio las muestras del mineral.

2.6.- ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El análisis de difracción de rayos X permite conocer la presencia de los valores mineralógicos que tiene importancia la muestra para orientar la investigación y el tratamiento a seguir en la selección del tipo de proceso.

2.7.- FISICO QUÍMICA DE LA LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA

Las soluciones que contienen agentes oxidantes fuertes como el ión férrico son usados para la oxidación de la calcopirita y es representada estequiometricamente por la reacción global (Gupta & Mukherjee, 1990) (49).



En el presente estudio de investigación se propone usar dos agentes oxidantes fuertes, FeCl_3 y NaNO_3 y un agente complejante, NaCl definido por la reacción química siguiente:



El mecanismo de lixiviación en presencia de agentes oxidantes pueden ser de dos tipos:

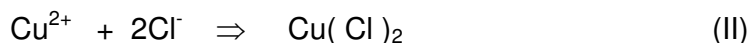
- Mecanismo de tipo químico
- Mecanismo de tipo electroquímico

El mecanismo de tipo químico conduce a la formación de azufre elemental o sulfatos.

El mecanismo de tipo electroquímico trata a los minerales sulfurados que son totalmente insolubles en ácido. Este proceso conduce a la formación de azufre elemental (S^0), dependiendo de las condiciones de la lixiviación de Temperatura, pH de la solución y Eh del agente oxidantes (40 y 45).

El proceso electroquímico puede ser representado por las semi reacciones de oxidación y reducción siguientes:

Las reacciones anódicas y catódicas son:

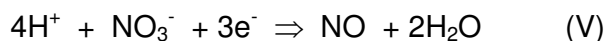
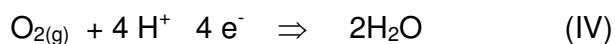
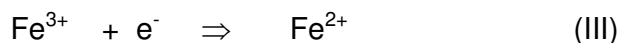




La velocidad de oxidación de azufre elemental en soluciones ácidas es lenta. Una vez que el azufre se forma, se va adsorbiendo en la interfase sólido-líquido, la resistencia a la reacción de oxidación es aumentada.

Los procesos catódicos de la lixiviación de sulfuros pueden involucrar uno o varios oxidantes o combinaciones:

Catódica:



Cinéticamente el poder oxidante de los iones férrico y nitrato son mayores que la del oxígeno. Las concentraciones de oxígeno no alcanzan significativamente altas concentraciones en soluciones cerca de la presión atmosférica, esto debido a la baja solubilidad.

Este comportamiento junto con la naturaleza compleja de la reacción de descarga del oxígeno limita la efectividad de la reacción de oxidación. Por tanto, la ecuación (III y V) es la reacción catódica más importante a presión ambiental.

La reacción global:

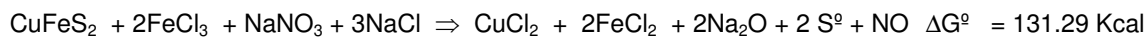


2.8.- TERMODINÁMICA DE LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA

La termodinámica define el estado de equilibrio en que la reacción de lixiviación debe alcanzar en las condiciones que se esta tratando.

La termodinámica también nos informa que reacciones son posibles y cuales no; tomando en consideración la energía si es espontánea o no.

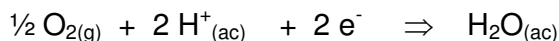
La ecuación que se lleva a cabo es la siguiente:



Esta reacción requiere energía externa para que la reacción sea de izquierda a derecha

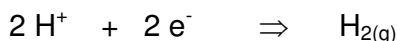
La termodinámica de la reacción de lixiviación son mejor representadas por el uso de los diagramas Eh – Ph conocidos los diagramas de Pourbaix.

Las especies disueltas deben existir dentro de los limites de estabilidad del agua. El limite superior de estabilidad del agua esta definido por la reacción siguiente (50):



$$E = 1.288 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0147 \log P_{\text{O}_2}$$

En el limite inferior de la estabilidad del agua esta definido por la reacción de evolución del hidrógeno:



$$E = -0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log P_{\text{H}_2}$$

Para estabilizar especies disueltas cerca del limite superior de la estabilidad del agua, se requiere un ambiente oxidante.

Para estabilizar especies disueltas cerca del limite inferior de estabilidad del agua, se requiere un ambiente reductor.

En los sistemas de lixiviación es importante tomar en cuenta la termodinámica de estabilidad de las especies que se están formando y los diagramas Eh – Ph nos permite tener una idea general las zonas de estabilidad de los elementos y compuestos que se están formando.

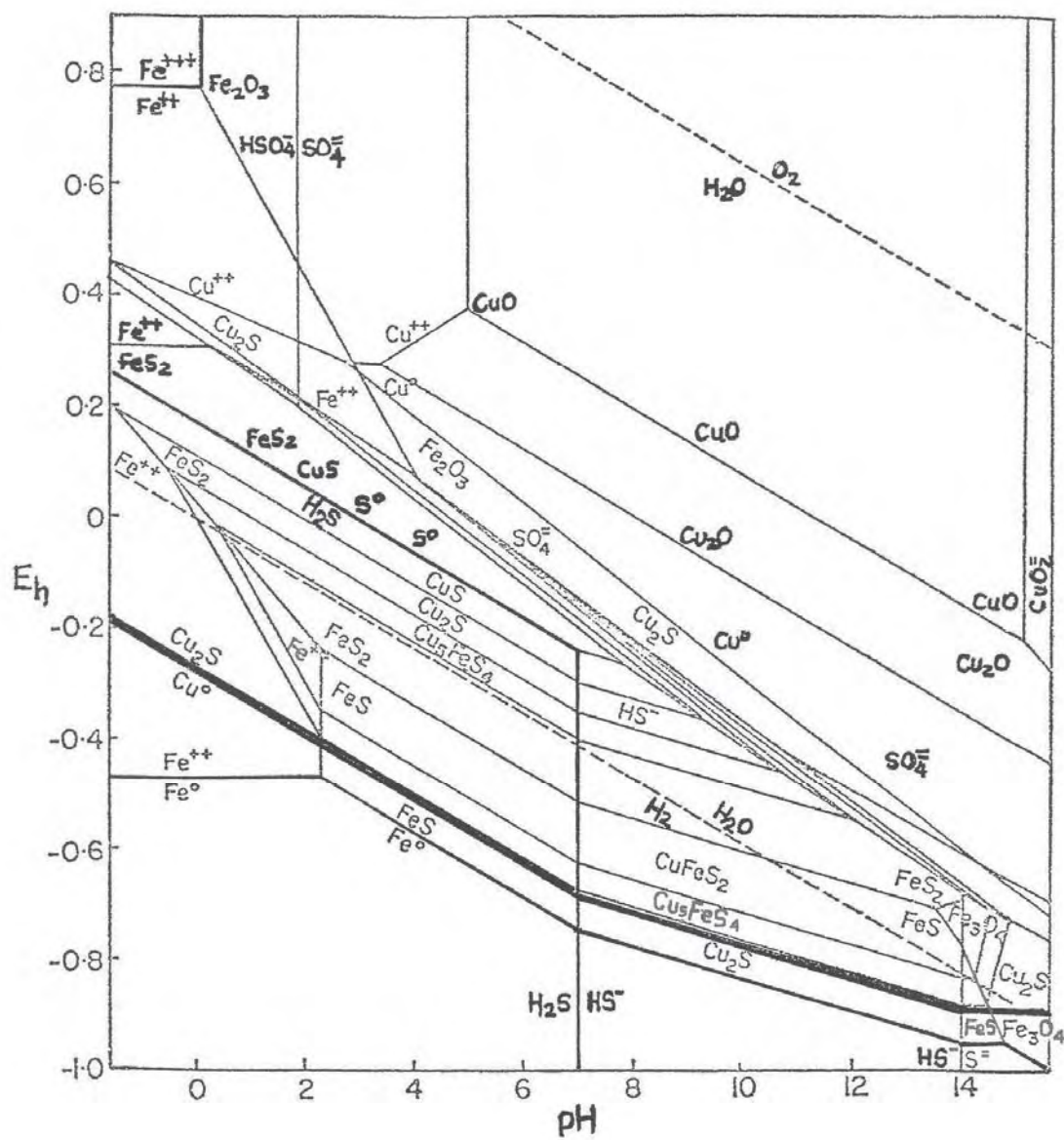


Fig. 1 – Diagrama Eh – pH del Sistema Cu – Fe – S – H₂O

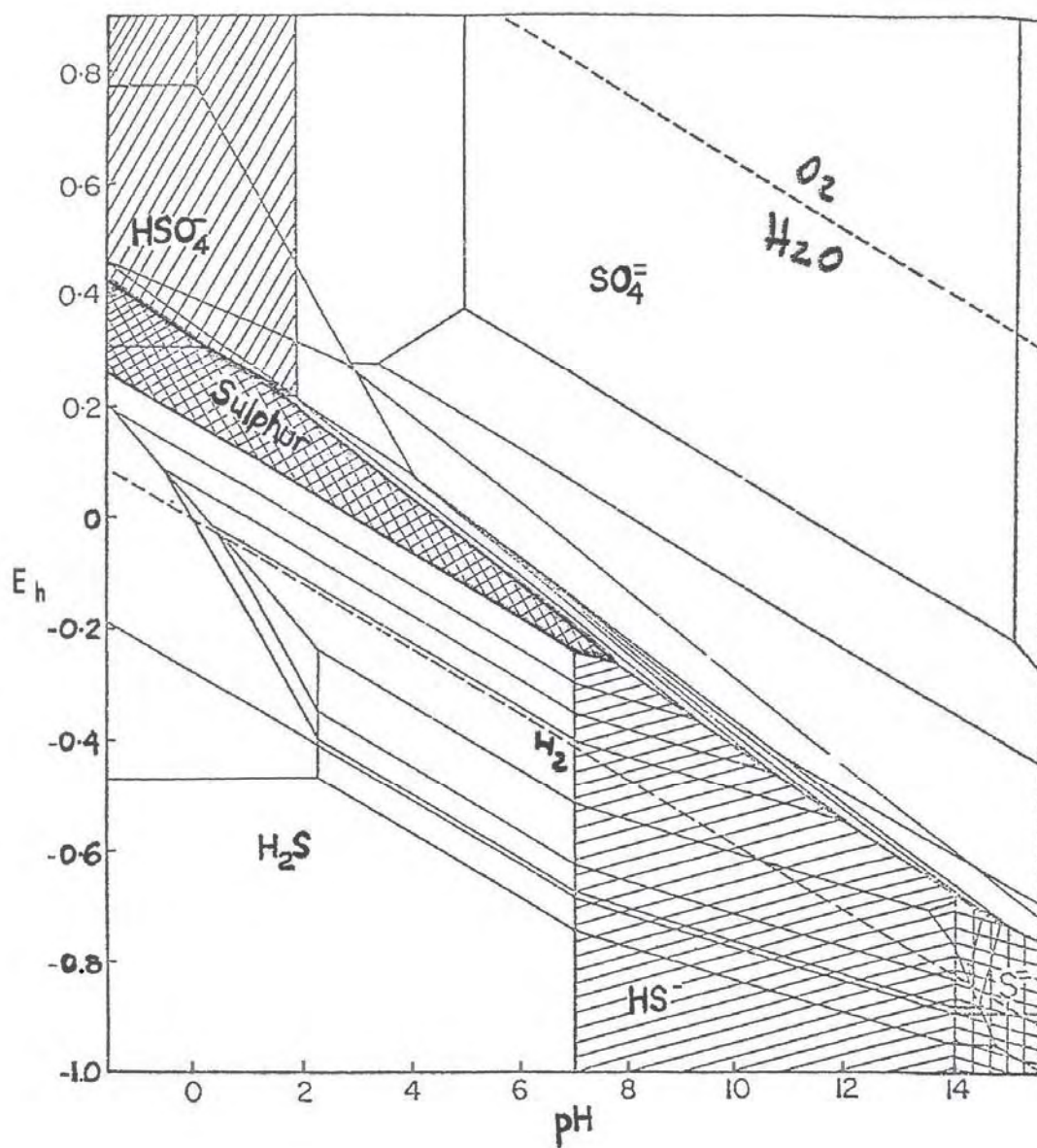


Fig. 2 – Especies del Azufre en el Diagrama de Fase Electroquímico del Sistema Cu – Fe – S – H₂O

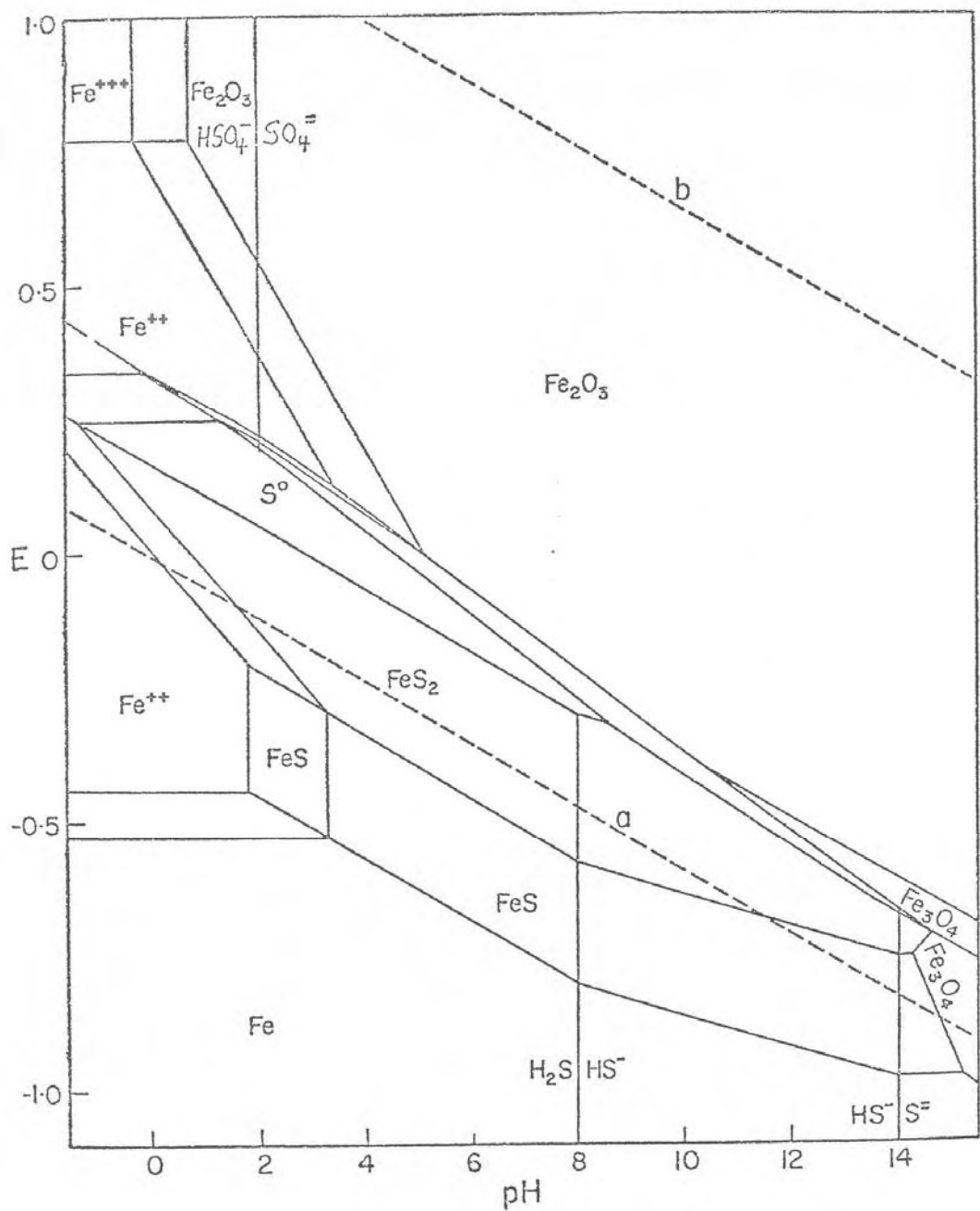


Fig. 2.a. Diagrama del Sistema Fe – S – H₂O

2.9.- CINÉTICA DE LA REACCION

Una reacción físico química en el cual se hallan involucradas una fase sólida y otra acuosa; fundamentalmente, existe un proceso de difusión (transporte) y ataque químico sobre la superficie del mineral y se llevan a cabo las siguientes etapas (40):

- Difusión de los reactivos (agente lixiviante) hasta la interfase sólido – líquido.
- Adsorción de los reactivos sobre la superficie del mineral
- Reacción química entre la superficie del mineral y los reactivos.
- Desorción de los productos de la reacción de la superficie del sólido.
- Difusión de los productos solubles de la interfase sólido – líquido a la solución.

El tiempo que emplean las etapas a) y e) es controlado por las velocidades de difusión; mientras que las etapas b), c) y d) están controlados por la rapidez de los procesos químicos. Por lo tanto, si la difusión es muy lenta una mayor agitación permitirá acelerar la reacción y si ésta es retardada por los procesos químicos se debe incrementar la temperatura.

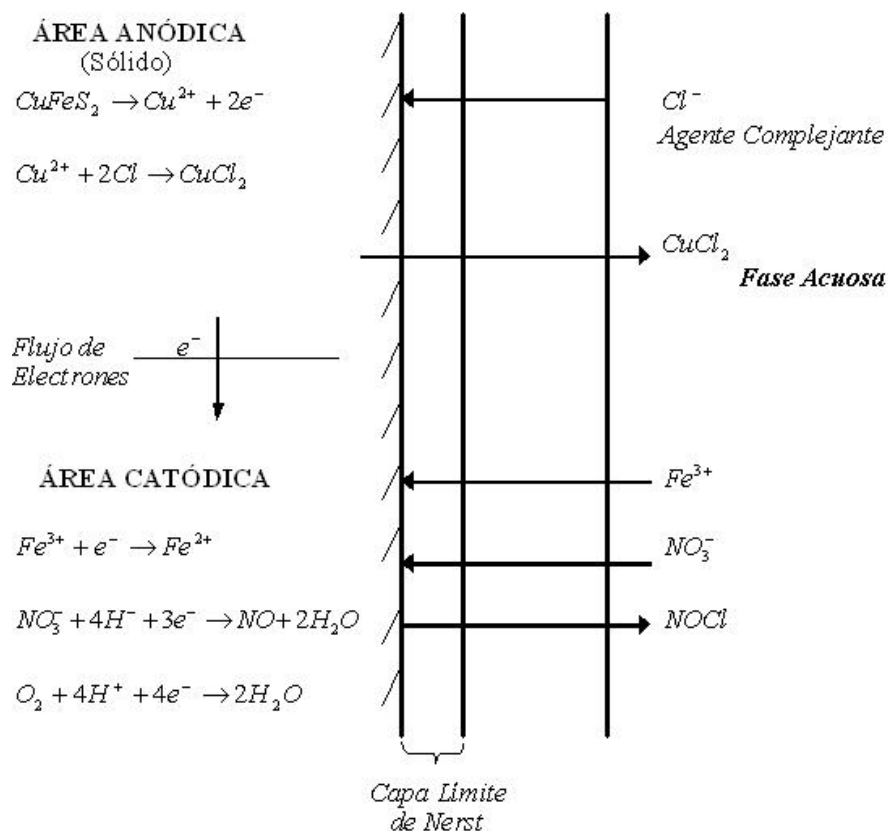
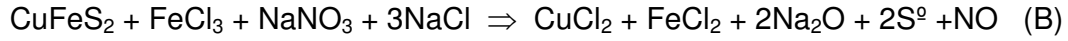


Fig. 3 - Mecanismo Electroquímico de Lixiviación del Cobre



La lixiviación ácida de cobre con cloruro férrico, nitrato de sodio y cloruro de sodio esta gobernada por la ley de Fick que se encuentra expresada matemáticamente de la siguiente manera (45, 47):

Área catódica:

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = \frac{D_{\text{Fe}^{3+}} A_1}{\delta} ([\text{Fe}^{3+}] - [\text{Fe}^{3+}]_s) \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = \frac{D_{\text{NO}_3^-} A_1}{\delta} ([\text{NO}_3^-] - [\text{NO}_3^-]_s) \quad (3)$$

Área anódica:

$$\frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = \frac{D_{\text{Cl}^-} A_2}{\delta} ([\text{Cl}^-] - [\text{Cl}^-]_s) \quad (4)$$

donde:

$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt}$, $\frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$ y $\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt}$ Son las velocidades de difusión del cloruro férrico, cloruro de sodio y nitrato de sodio, en moles/seg.

$D_{\text{Fe}^{3+}}$, D_{Cl^-} y $D_{\text{NO}_3^-}$ Son los coeficientes de difusión en cm^2/seg .

A_1 y A_2 Son las superficies catódica y anódica sobre las cuales se lleva a cabo la reacción en cm^2 .

δ Es el ancho de la capa límite de Nerst en cm.

$[Fe^{3+}]$, $[Cl^-]$ y $[NO_3^-]$ Son las concentraciones del cloruro férrico, cloruro de sodio y nitrato de sodio en la solución en mol/ml.

$[Fe^{3+}]_s$, $[Cl^-]_s$ y $[NO_3^-]_s$ Son las concentraciones sobre la superficie de la reacción. Si se considera que la velocidad de difusión de la fase acuosa a la interfase sea máxima, entonces las concentraciones $[Fe^{3+}]_s$, $[Cl^-]_s$ y $[NO_3^-]_s$ se harán muy pequeñas, es decir serán despreciables con respecto a las concentraciones de $[Fe^{3+}]$, $[Cl^-]$ y $[NO_3^-]$. Por lo que las ecuaciones (2), (3) y (4) se convierten:

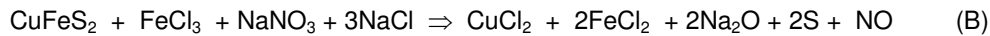
Área catódica:

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = \frac{D_{Fe^{3+}} A_1}{\delta} [Fe^{3+}] \quad (5)$$

Área anódica:

$$\frac{d[Cl^-]}{dt} = \frac{D_{Cl^-} A_2}{\delta} [Cl^-] \quad (6)$$

De la ecuación (B):



Por estequiometría se tiene que:

$$v_r = - \frac{d[CuFeS_2]}{dt} = - \frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = - \frac{d[NO_3^-]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[Cl^-]}{dt} \quad (7)$$

Por lo que la velocidad de disolución del concentrado (v) es la tercera parte del cloruro de sodio e iguales a la del cloruro férrico y nitrato de sodio.

$$v = - \frac{d}{dt} = - \frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[Cl^-]}{dt} \quad (8)$$

Reemplazando las ecuaciones (5) y (6) en (8) se obtiene:

$$v = \frac{D_{Fe^{3+}} A_1}{\delta} [Fe^{3+}] = \frac{1}{3} \frac{D_{Cl^-} A_2}{\delta} [Cl^-] \quad (9)$$

Teniendo en cuenta que el área total $A = A_1 + A_2$ se tiene que $A_2 = A - A_1$, reemplazando en la ecuación (9):

$$v = \frac{D_{Fe^{3+}} A_1}{\delta} [Fe^{3+}] = \frac{1}{3} \frac{D_{Cl^-} (A - A_1)}{\delta} [Cl^-] \quad (10)$$

Despejando:

$$A_1 = \frac{D_{Cl^-} A [Cl^-]}{(3D_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] + D_{Cl^-} [Cl^-])} \quad (11)$$

Reemplazando (11) en (10) y resolviendo el sistema de ecuaciones se deduce que la velocidad de lixiviación ácida del concentrado es:

$$v = \frac{A}{\delta} \frac{D_{Fe^{3+}} D_{Cl^-} [Fe^{3+}] [Cl^-]}{(3D_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] + D_{Cl^-} [Cl^-])} \quad (12)$$

Esta ecuación obtenida considera dos posibilidades:

Si la concentración de cloruro férrico es alta, la velocidad de la reacción es controlada por la difusión del cloruro de sodio a través de la capa difusa de Nerst.

$$v = \frac{1}{3} \frac{A}{\delta} D_{Cl^-} [Cl^-] = K_1 [Cl^-] \quad (13)$$

Si la concentración de cloruro férrico es baja, la velocidad de la reacción es controlada por la concentración del cloruro férrico.

$$v = \frac{A}{\delta} D_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] = K_2 [Fe^{3+}] \quad (14)$$

Igualando (13) y (14) se obtiene:

$$\frac{A}{\delta} D_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] = \frac{1}{3} \frac{A}{\delta} D_{Cl^-} [Cl^-] \quad (15)$$

Como $D_{Cl^-} = 20.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $D_{Fe^{3+}} = 6.07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Cl^-]} = \frac{1}{3} \frac{D_{Cl^-}}{D_{Fe^{3+}}} = \frac{20.3 \times 10^{-6}}{3 \times 6.07 \times 10^{-6}} = 1.11 \quad (16)$$

$$\frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]} = \frac{1}{3} \frac{D_{Cl^-}}{D_{NO_3^-}} = 1$$

La cinética nos permiten conocer la velocidad con que alcanza la reacción, cuando la concentración de iones férrico a cloruro en la solución se iguala a 1.11.

La razón de las concentraciones $[Fe^{3+}]/[Cl^-]$ es importante, por que nos permite visualizar un exceso de uno y otro ión, el cual nos indica que no debemos alejarnos de la relación 1.11 por que se puede estar eliminando uno de las sustancias ya que esta relación determina el reactivo limitante del proceso.

Es importante controlar las concentraciones de cloruro férrico y nitrato de sodio como son las sales oxidantes consideradas en el proceso.

2.10.- DEFINICION DE TÉRMINOS

2.10.1.- VARIABLES DEL PROCESO

Es una característica o parámetro de un objeto o fenómeno que puede adoptar diversos valores durante el rango de validez del modelo (34,35).

Para los ajustes de los datos se aplicará la técnica del diseño experimental para procesar e identificarlas las variables que tienen una influencia en el trabajo experimental.

Se aplicará el software de un Programa Estadístico Statgraphics plus versión 4.1 a fin interpretar, evaluar y la correspondiente optimización de las variables que se han tomado en consideración en el estudio.

En el estudio del presente trabajo de investigación se tomó las siguientes variables como factores de influencia en el proceso.

2.10.2.- VARIABLES DEPENDIENTES Y(i):

Son aquellas variables que describen los resultados de un proceso; como:

Porcentaje de recuperación de cobre y eliminar los contaminantes del medio ambiente.

2.10.3.- VARIABLES INDEPENDIENTES

Es una variable de proceso que puede tomar valores independientemente de las otras variables. Para definir una variable dependiente debe existir por lo menos una variable independiente; pueden ser clasificados dentro de las siguientes categorías, variables controlables, no controlables, desconocidas e indirectas.

2.10.3.1.- VARIABLES CONTROLABLES (Xi)

Una variable controlable o manipulable es aquella cuyo valor o estado puede ser medido y controlado independientemente de las otras variables; Ej. Dosificación de reactivos, tiempo de lixiviación, pH.

Dosificación de FeCl_3

Dosificación de NaCl

Dosificación de NaNO_3

Oxígeno disuelto

Velocidad de agitación

Relación de L/S

2.10.3.2.- VARIABLES NO CONTROLABLES (μ_i)

Una variable no controlable es una variable independiente cuyo valor o estado puede ser medido, pero no controlado. Ej. Ley de cabeza del mineral, su valor puede ser medido analíticamente, pero no puede ser controlado ya que depende de consideraciones mineralógicas (tipo de mineralización).

2.10.3.3.- VARIABLES DESCONOCIDAS (z_i)

Una variable desconocida es aquella cuando el valor o estado no puede ser medio, ni controlado con los instrumentos existentes, o que su medida y control representa un costo muy alto que no justifica una inversión.

2.10.3.4.- VARIABLES INDIRECTAS (h_i)

Las variables independientes, pueden ser combinaciones adecuadamente por medio de una relación analítica para formar una variable indirecta o transformada $h_i = h_i (x_i , \mu_i)$.

2.11.- DISEÑO EXPERIMENTAL

Los diseños experimentales constituyen la estrategia más adecuada para obtener modelos matemáticos empíricos con un mínimo de pruebas experimentales.

Un experimento es una prueba o ensayo.

Un experimento diseñado esta definido como una prueba o serie de pruebas en los cuales se efectúan cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en las respuestas de salida (35, 36; Montgomery, Cochran).

2.11.1.- APLICACIONES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental es una estrategia más adecuada para obtener modelos matemáticos empíricos con un mínimo de pruebas experimentales para mejorar el rendimiento de un proceso o en el desarrollo de nuevos procesos.

Las aplicaciones técnicas del diseño experimental en su fase inicial del desarrollo de un proceso puede proporcionar los resultados siguientes:

- a).- Mejora en el rendimiento de un proceso.
- b).- Menor variabilidad
- c).- Menor tiempo de desarrollo.
- d).- Menores costos globales

2.11.2.- OPTIMIZACIÓN

La optimización de un proceso por medio de diseños experimentales requiere del uso de una metodología o estrategia adecuada, que nos lleve por el camino seguro y rápido para encontrar los valores óptimos de un proceso bajo estudio.

El primer paso en un experimento de caracterización, nos interesa determinar cuales variables del proceso influyen en la respuesta.

El segundo paso es optimizar; el cual significa determinar en que región los procesos importantes conducen a la mejor respuesta (35).

2.11.3.- EXPERIMENTO FACTORIAL

Para localizar el intervalo óptimo es necesario realizar un experimento en el que se hace variar simultáneamente dos variables significativas del proceso a dos niveles.

En cualquier problema experimental hay dos aspectos que se debe tomar en cuenta; el diseño de experimentos y los análisis estadísticos.

Los tres principios básicos en el diseño de experimentos son:

- a).- Obtener las réplicas, para la determinación del error experimental y calcular en forma más precisa el efecto de un factor en el experimento.
- b).- Aleatoriedad; la asignación del material experimental y orden en que se realizan las pruebas individuales o ensayos se determinan aleatoriamente.
- c).- El análisis por bloques es una técnica usada para incrementar la precisión del experimento. Un bloque es una porción del material experimental que sea más homogénea posible que el total del material.

Los experimentos se llevan a cabo para estudiar los efectos producidos por dos o más factores (35).

2.11.4.- DISEÑO FACTORIAL

Es aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento.

Por nivel se entiende a los diferentes valores que puede tomar los factores o variables. Si se considera 2 niveles, el diseño se llama diseño factorial a 2 niveles o factorial 2^k .

Los diseños factoriales permiten determinar los efectos de un factor en diversos niveles de los otros factores en las condiciones experimentales que se esta realizando (34).

2.11.4.1.- DISEÑO FACTORIAL DE 2 FACTORES

Los tipos más sencillos de diseños factoriales implican solo 2 factores o conjunto de tratamientos.

Hay (a) niveles del factor A y (b) niveles del factor B, dispuestos en un diseño factorial.

Para iniciar un proceso de optimización y cuando no se conoce el comportamiento y la influencia de las variables que afectan a un proceso cualquiera; es necesario efectuar un análisis e identificar las variables más significativas.

Las observaciones pueden describirse mediante el modelo estadístico lineal o de primer orden como (35,36):

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (2.1)$$

Donde:

$i = 1, 2, \dots, a$

$j = 1, 2, \dots, b$

$k = 1, 2, \dots, n$

μ = es el efecto medio general

τ_i = es el efecto del i-ésimo nivel del factor reglón A

β_j = es el efecto del j-ésimo nivel del factor columna B

$(\tau\beta)_{ij}$ = es el efecto de la interacción entre τ y β

ε_{ijk} = es el componente del error aleatorio.

El diseño factorial a dos niveles utilizando tres variables en el proceso de lixiviación consta de 8 ensayos o pruebas experimentales que corresponde a los vértices de un cubo y dos pruebas replicados en el centro con el objeto de identificar las variables que aumentan la eficiencia del proceso.

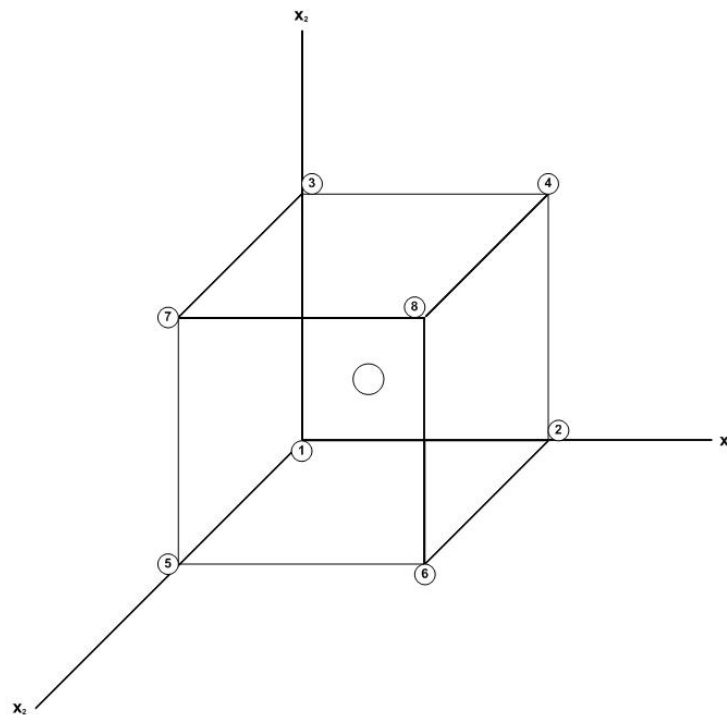


Fig. 4 - Estructura de Diseño Factorial K=3 Replicado en el Centro

El diseño factorial de dos factores, debe producir adecuadamente todos los puntos del diseño, incluyendo el punto central del diseño, para ello se utiliza un modelo matemático lineal y las pruebas en los puntos centrales nos sirve para explicar la posible existencia de una curvatura.

2.11.5.- DISEÑO FACTORIAL SIMPLE PARA LA LIXIVIACION DEL CONCENTRADO

En una primera etapa denominada Screening cuando las variables controlables iniciales son numerosas y cuando no se tiene un buen conocimiento del proceso, el objetivo fue identificar las variables que son significativas y las poco significativas que podrían tener influencia en las respuestas del proceso y que pudiesen afectar la etapa final de la optimización del proceso por medio de diseños experimentales; desechando las poco significativas dado que permite reducir el número de pruebas experimentales en las etapas posteriores de la optimización. Para esta etapa se utilizó los diseños experimentales de primer orden como es el diseño factorial (34).

2.11.5.1.- CALCULO DE EFECTOS

El cálculos de efectos nos sirven para determinar cuanto afecta las variables principales sobre la respuesta o también llamado criterio de optimización de un proceso; que se define como la diferencia entre los valores medios de las respuestas, cuando en los tratamientos respectivos la respuesta se encuentra en su nivel inferior y cuando se encuentra en su nivel superior (34):

$$E_{x_i} = \frac{\sum Y_+ - \sum Y_-}{(N/2)(r)} \quad (2.2)$$

Donde:

$\sum Y_+$ sumatoria de las respuestas correspondientes al nivel superior de la variable en estudio

$\sum Y_-$ sumatoria de las respuestas correspondientes al nivel inferior de la variable en estudio.

N Numero de pruebas experimentales

r Numero de replicas en el diseño

2.11.5.2.- ANÁLISIS DE VARIANZA

La significancia de los efectos se realiza mediante el análisis de varianza, que es una herramienta útil en la inferencia estadística (35).

La variabilidad de los datos en sus partes componentes esta dado por la ecuación:

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{AB} + SS_E \quad (2.3)$$

Donde:

SS_T es la suma total de cuadrados

SS_A es la suma de cuadrados debida a los reglones o al factor A

SS_B es la suma de cuadrados debida a las columnas o al factor B

SS_{AB} es la suma de cuadrados a la interacción entre A y B

SS_E es la suma de cuadrados al error

Para obtener la suma de cuadrados del error es necesario tener al menos dos replicas ($n \geq 2$).

Los grados de libertad asociados a cada suma de cuadrados son:

Efecto	Grados de libertad
A	$a - 1$
B	$b - 1$
Interacción AB	$(a - 1)(b - 1)$
Error	$ab(n - 1)$
Total	$abn - 1$

Cada suma de cuadrados dividida entre sus grados de libertad produce una media de cuadrados. Los valores esperados de la media de cuadrados son:

$$E(MS_A) = E\left(\frac{SS_A}{a-1}\right) = \sigma^2 + \frac{bn \sum_{i=1}^a \tau_i^2}{a-1} \quad (2.4)$$

$$E(MS_B) = E\left(\frac{SS_B}{b-1}\right) = \sigma^2 + \frac{an \sum_{j=1}^b \beta_j^2}{b-1} \quad (2.5)$$

$$E(MS_{AB}) = E\left(\frac{SS_{AB}}{(a-1)(b-1)}\right) = \sigma^2 + \frac{n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\tau\beta)_{ij}^2}{(a-1)(b-1)} \quad (2.6)$$

$$E(MS_E) = E\left(\frac{SS_E}{ab(n-1)}\right) = \sigma^2 \quad (2.7)$$

Si se considera que el modelo de la ecuación es adecuado y que los términos del error ε_{ijk} son independientes con distribuciones normales con varianza constante σ^2 , entonces las razones de las medias de los cuadrados $\frac{MS_A}{MS_E}$, $\frac{MS_B}{MS_E}$ y $\frac{MS_{AB}}{MS_E}$ tienen distribución F con $a - 1$, $b - 1$ y $(a - 1)(b - 1)$ grados de libertad en el numerador y $ab(n - 1)$ grados de libertad en el denominador.

2.11.5.3.- GRADOS DE LIBERTAD

Esta definido como una comparación entre los datos, independientemente de otras que se realicen en el análisis. Cada una de las observaciones en una muestra al azar de tamaño n se puede comparar con otras $n-1$ observaciones; de ahí que haya $(n-1)$ grados de libertad (42).

En el caso que se hace una estimación de (s^2) varianza de la muestra:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

Cuando las observaciones son comparadas con la media de la muestra \bar{X} , se presenta una limitación sobre los valores $(X_i - \bar{X})$ impuesta por que vale cero la suma de las desviaciones respecto a la muestra \bar{X} .

$$\sum_{i=1}^n (X - \bar{X}) = 0$$

Por consiguiente se pierde un grado de libertad, dejando $(n-1)$ comparaciones o grados de libertad.

Donde: \bar{X} es la media muestral.

En general el número de grados de libertad es igual al número de variables independientes menos el número de restricciones.

TABLA 2: ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL MODELO BIFACTORIAL DE EFECTOS

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	F_o
Tratamiento A	SS_A	$a - 1$	$MS_A = \frac{SS_A}{a - 1}$	$F_o = \frac{MS_A}{MS_E}$
Tratamiento B	SS_B	$b - 1$	$MS_B = \frac{SS_B}{b - 1}$	$F_o = \frac{MS_B}{MS_E}$
Interacción	SS_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a - 1)(b - 1)}$	$F_o = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
Error	SS_E	$ab(n - 1)$	$MS_E = \frac{SS_E}{ab(n - 1)}$	
Total	SS_T	$abn - 1$		

La suma total de cuadrados se calcula mediante(35):

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{abn} \quad (2.8)$$

Las sumas de cuadrados para los efectos principales son:

$$SS_A = \sum_{i=1}^a \frac{Y_{i..}^2}{bn} - \frac{Y_{...}^2}{abn} \quad SS_B = \sum_{j=1}^b \frac{Y_{.j.}^2}{an} - \frac{Y_{...}^2}{abn} \quad (2.9)$$

Es conveniente obtener SS_{AB} en dos etapas:

Primero se calcula la suma de cuadrados entre los totales de las ab celdas, conocidas como la suma de cuadrados debido a los subtotales:

$$SS_{\text{subtotales}} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{Y_{ij.}^2}{n} - \frac{Y_{...}^2}{abn} \quad (2.10)$$

Esta suma de cuadrados contiene a la SS_A y SS_B y

Segundo consiste en calcular SS_{AB} mediante:

$$SS_{AB} = SS_{\text{subtotales}} - SS_A - SS_B \quad (2.11)$$

La SS_E se calcula por diferencia:

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_{AB} \quad (2.12)$$

O también:

$$SS_E = SS_T - SS_{\text{subtotales}} \quad (2.13)$$

O también:

$$SS_E = \sum_{i=1}^{N_o} \left(Y_i^o - \bar{Y}^o \right)^2 \quad (2.14)$$

Y_i^o Replicas en el punto central del diseño

\bar{Y}^o Promedio de todas las replicas

N_o Número de replicas en el centro del diseño

2.11.5.4.- SUMA DE CUADRADOS PARA LA CURVATURA

El diseño factorial a dos niveles, asume que la relación en las variables y las respuestas es representada por el modelo matemático lineal. Este modelo debe predecir adecuadamente todos los puntos del diseño, incluyendo el punto central del diseño. Si el modelo matemático no es suficiente para explicar las respuestas se puede asumir la posible existencia de curvatura.

Por lo tanto la adición de pruebas en el punto central del diseño nos sirve para dar una estimación promediada del efecto curvatura del modelo (34).

La suma de cuadrados para la curvatura esta definido:

$$SS_{\text{curvatura}} = \frac{N n_o \left(\bar{Y} - \bar{Y}^o \right)^2}{(N + n_o)} \quad (2.15)$$

Donde:

\bar{Y} Es el promedio de los puntos exteriores del diseño

\bar{Y}^o Es el promedio de las replicas en el centro del diseño

N es el número de pruebas experimentales

n_o es el número de replicas

El modo más adecuado para determinar las variables o factores que pueden ser significativos es por medio del teorema de Cochran en cual esta definido por:

$$F_o = \frac{SS_{efecto} / f_1}{SS_{error} / f_2} \quad (2.16)$$

Donde:

f_1 Grado de libertad de los efectos e interacciones generalmente iguales a 1.

f_2 Grado de libertad de la suma de cuadrados del error, el cual está calculado como la diferencia de los grados de libertad de la suma total de cuadrados menos la suma de los efectos.

f_3 Grado de libertad de la suma total de cuadrados definido como el número de pruebas experimentales realizadas (incluyendo las replicas) menos 1.

Un efecto o interacción es significativa si se cumple la siguiente relación:

$$F_o > F_{(\alpha, f_1, f_2)} \quad (2.17)$$

Donde:

F_{α, f_1, f_2} es el F de tablas, siendo α el nivel de confianza o significancia (generalmente 0.01 ó 0.05).

2.11.5.5.- MODELO MATEMÁTICO

Una vez calculado los efectos; es decir, las influencias que resultan significativas. El siguiente paso es obtener un modelo matemático que represente al proceso investigado en el estudio, con el diseño factorial a dos niveles. Sólo se puede estimar modelos matemáticos lineales del tipo (35):

$$\bar{Y} = b_o + \sum_{j=1}^k b_j X_j + \sum_{u=j=1}^k b_{uj} X_u X_j \quad u \neq j \quad (2.18)$$

Para determinar los coeficientes de la ecuación matemática b_j , b_{uj} se hace uso de la formula matricial:

$$[B] = ([X]^T [X])^{-1} ([X]^T [Y]) \quad (2.19)$$

Por la propiedad de las matrices de la ortogonalidad de la tabla de indicadores de nivel; el producto $X^T X$ es igual a la matriz cuyos elementos de la diagonal es igual al número de experimentos (N). Los elementos de la diagonal de la matriz $(X^T X)^{-1}$ son:

$$C_{ij} = \frac{1}{N} \quad (2.20)$$

Los coeficientes del modelo matemático son definidos como el producto escalar de la columna Y por la recuperación columna X_j dividida entre el número de experimentos (N) del diseño:

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{ij} Y_i \quad (2.21)$$

otra igual define:

$$b_j = \frac{E_j}{2} \quad (2.22)$$

Con esta relación calculamos los coeficientes del modelo matemático lineal codificado.

2.11.5.6.- ANÁLISIS DE RESIDUOS

Después de determinar los coeficientes del modelo matemático en escala codificada (producto de la matriz de variables independientes menos la columna que resulto no significativa) y el vector B; se puede calcular la suma de cuadrados de residual del modelo, mediante la ecuación:

$$SCM_R = \sum_{i=1}^N \frac{\left(Y_{Obs} - \bar{Y}_{est} \right)^2}{(N - l)} \quad (2.23)$$

Donde:

Y_{Obs} es Y observado

\bar{Y}_{est} es Y calculado o estimado

N numero total de experimentos

L es el numero de parámetros del modelo matemático

La diferencia (N-l) son los grados de libertad del residual, definido como f_4 .

Para conocer estadísticamente si el modelo matemático hallado representa adecuadamente a los datos experimentales utilizamos el test F:

$$F_o = \frac{SCM_R}{SCM_E} \quad F_o < F_{(\alpha, f_4, f_2)} \quad (2.24)$$

Donde:

α es el nivel de confianza, generalmente del 95 % (0.05).

Si se cumple esta relación entonces el modelo se ajusta al experimento

2.11.5.7.- DESCODIFICACION DEL MODELO MATEMATICO A ESCALA NATURAL

Es importante descodificar el modelo matemático hallado a escala natural, para poder graficarlo o para aplicar la siguiente etapa de optimización. Las formulas que permiten la descodificación son (34):

Para el término independiente:

$$a_o = b_o - \sum_{j=1}^k b_j \varepsilon_j + \sum_{ij=1}^k b_{ij} \varepsilon_{ij} \quad i \neq j \quad (2.25)$$

Para el término lineal:

$$a_i Z_i = \frac{b_j}{\Delta Z_j} - \sum_{j,i=1}^{k-1} \frac{b_{ij}}{\Delta Z_j} \quad i \neq j \quad (2.26)$$

Para el término interacción:

$$a_{ji}Z_jZ_i = \frac{b_{ji}}{\Delta Z_j \Delta Z_i} \quad (2.27)$$

Donde:

Z_j^o es el centro del diseño para la variable j

$$Z_j^o = \frac{(Z_j^{\max} + Z_j^{\min})}{2} \quad (2.28)$$

ΔZ_j es el radio del diseño para la variable j

$$\Delta Z_j = \frac{(Z_j^{\max} - Z_j^{\min})}{2} \quad (2.29)$$

$$\varepsilon = \frac{Z_j^o}{\Delta Z_j} \quad (2.30)$$

2.11.6.- DISEÑO HEXAGONAL

En la etapa del diseño factorial se identificó las variables que son significativas para el proceso.

En la segunda etapa de optimización final, vamos a describir la región experimental donde se ubican las condiciones optimas, utilizando un diseño rotatable.

Los diseños experimentales rotatables tienen igual facultad de predecir en todas las direcciones a partir de un punto central y donde los otros puntos experimentales estan a una distancia constante del punto central. Esto significa que la Variancia (S_e^2) depende solo de la distancia del punto (x_1, x_2, \dots, x_k) al punto central del diseño (x_0).

El diseño hexagonal se utiliza para estimar modelos matemáticos de segundo orden que consiste en 6 puntos de un hexágono inscrito dentro de una circunferencia de radio unitario más los puntos necesarios replicados en el centro del diseño para estimar la variancia del error experimental, la grafica se muestra (34).

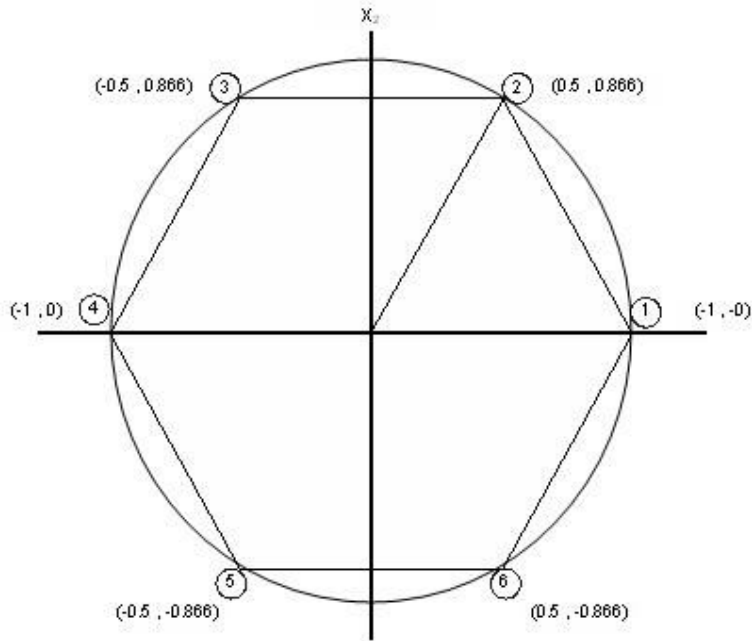


Fig. 5 - Estructuras de Diseños Hexagonal con valores codificados

2.11.6.1.- MODELOS MATEMÁTICOS PARA DISEÑOS ROTABLES:

Los diseños rotables y compuestos son diseños que utilizan sólo 2 variables en cada nivel con lo cual se puede determinar el modelo matemático de segundo orden, según la serie de Taylor (34):

$$\bar{Y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j X_j + \sum_{uj=1}^k b_{uj} X_u X_j + \sum_{j=1}^k b_j X_j^2 \quad (2.31)$$

Los coeficientes del modelo matemático de segundo orden b_j (B) está definido por la formula matricial:

$$B = [X^T X]^{-1} [X^T Y] \quad (2.32)$$

Donde:

X es la matriz del diseño

X^T es la transpuesta de la matriz de diseño

Y Los datos observados (respuestas)

El modelo matemático nos permitirá predecir los valores de la recuperación de cobre en la lixiviación, reemplazando valores codificados de las variables en el rango de (-1 a +1). Sin embargo, es preferible expresar el modelo matemático en escala natural ó canónica, especialmente cuando se desea graficar la superficie respuesta, utilizando un software cualquiera , para lo cual se debe descodificar el modelo según las ecuaciones:

Para el término independiente:

$$a_0 = b_0 - \sum_{i=1}^k b_i \varepsilon_i - \sum_{i,u=1}^k b_{iu} \varepsilon_i \varepsilon_u - \sum_{i=1}^k b_i \varepsilon_i^2 \quad (2.33)$$

Donde:

ε_i : es el cociente de dividir el centro del diseño (Z_i^0) y el radio del diseño (ΔZ_i).

a_0 : término independiente del modelo matemático en escala natural

Para los términos lineales:

$$a_{iz_i} = \frac{b_i}{\Delta Z_i} - 2 \frac{b_{ii}}{\Delta Z_i} \varepsilon_i - \frac{b_{iu}}{\Delta Z_i} \varepsilon_i \varepsilon_u \quad i=u=1 \dots k-1 \quad (2.34)$$

Donde:

a_i = es el coeficiente de los términos lineales del modelo en escala natural.

Para términos cuadráticos:

$$a_{ix_i^2} = \frac{b_{ii}}{\Delta Z_i^2} \quad (2.35)$$

Para el término interacción

$$a_{ij} Z_i Z_j = \frac{b_{ij}}{\Delta Z_i \Delta Z_j} \quad i \neq j \quad i=j=1 \dots k \quad (2.36)$$

a_{ij} son los coeficientes del término interacción del modelo en escala natural.

2.11.6.2.- ANALISIS DE VARIANCIA O SIGNIFICANCIA DE LOS COEFICIENTES:

Los coeficientes del modelo matemático son evaluados para analizar su significancia mediante el test de student, definido:

$$t_j = \frac{b_j}{S_{bj}} \quad (2.37)$$

La variancia asociada a cada coeficiente es:

$$S_{bj}^2 = C_{jj} S_e^2 \quad (2.38)$$

Donde.

S_{bj} Desviación Standard asociado a los coeficientes

C_{jj} son los elementos de la diagonal de la matriz de correlación $(X^T X)^{-1}$.

t_j es el test t_j calculado.

S_e Desviación Standard del error experimental, que se obtiene de acuerdo a:

$$\bar{Y}^o = \frac{\sum_{i=1}^{No} Y_i^o}{No} \quad (2.39)$$

$$SS_E = \sum_{i=1}^{No} \left(Y_i^o - \bar{Y}^o \right)^2 \quad (2.40)$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{f_2} \quad (2.41)$$

$$S_e = \sqrt{MS_E} \quad (2.42)$$

Donde:

\bar{Y}^o = Promedio de replicas en el punto central del diseño

Y_i^o = Replicas en el centro del diseño

N_o = Número de replicas en el centro del diseño

SS_E = Suma de cuadrados debida al error

MS_E = Suma de cuadrados medio del error

Para el análisis de significancia de los coeficientes se compara el test t-calculado, con el t-tablas, para un nivel de significancia de 95 % (probabilidad = 0.05) y dos grados de libertad ($f = 2$), el valor de t-tabla es igual a 4.3 (anexo V).

2.11.6.3.- EVALUACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

Se evalúa estadísticamente el modelo matemático con la finalidad de ver el grado de ajuste de los datos experimentales, del siguiente modo (34):

1.-Suma de cuadrados del residual, definido:

$$SS_R = \sum_{i=1}^N (Y_i - Y_{est})^2 \quad (2.43)$$

El número de grados de libertad de la suma de cuadrados del error es:

$$f_1 = N - 1 \quad (2.44)$$

2.- Es hallar la falta de ajuste de la suma de cuadrados, tanto del error como del residual, definido:

$$SS_{FA} = SS_R - SS_E \quad (2.45)$$

El número de grados de libertad de la suma total de cuadrados:

$$f_3 = f_1 - f_2 \quad (2.46)$$

Donde:

$$f_2 = N_o - 1 \quad (2.47)$$

Cálculo de valores estimados de regresión mediante la formula matricial:

$$Y_{est} = [X][B] \quad (2.48)$$

Con los valores de la matriz X y los valores de los coeficientes del modelo matemático procedemos a calcular el Y estimado (Y_{est}), que es el valor esperado de acuerdo al modelo, el mismo que debe ser comparado respecto al resultado logrado experimentalmente Y_{obs} .

Para ver como la ecuación de regresión (modelo matemático) se ajusta a los datos experimentales, usamos la prueba de Fisher (Test-Fisher); definida:

$$F_{\text{modelo}} = \frac{SS_{FA} / f_3}{SS_E / f_2} = \frac{MS_{FA}}{MS_E} \quad (2.49)$$

La ecuación de regresión estimada se ajusta a los datos experimentales si:

$$F_{\text{modelo}} < F_{(f_3, f_2, 95 \%)} \quad (2.50)$$

El valor de F de tablas, para un nivel de significancia del 95 % y para 1 y 2 grados de libertad, respectivamente, es: $F_{(1,2), 95 \%} = 18.51$. Anexo V.

Si el valor de F del modelo es menor que F de tablas, entonces el modelo representa adecuadamente a los datos experimentales.

2.11.6.4.-ANÁLISIS DE MÁXIMOS Y MÍNIMOS

Para analizar máximos y mínimos, haremos el uso del análisis matemático y determinar si el modelo de segundo orden estimado tiene un máximo o un mínimo o no tiene un valor extremo; este análisis es fundamental en el estudio de las variables que se esta investigando como en el caso que quiere maximizar la recuperación de un metal.

Cuando se tiene dos variables independientes para determinar la existencia de un extremo relativo se hace el uso del método de segundo orden por medio de la matriz Hessiana, que esta definido:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad (2.51)$$

$$b_{11} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} \quad (2.52)$$

$$(2.53) \quad b_{22} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_2} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} \end{vmatrix}$$

La ecuación tendrá un máximo, un mínimo o no tendrá extremo de acuerdo al signo de sus coeficientes cuadráticos (b_{ij}). La siguiente tabla muestra la combinación de signos que puede abarcar estos coeficientes:

Tabla 3: Análisis de Máximos y Mínimos

Nº	b_{11}	b_{22}	Tipo Extremo	Tipo Curva
1	-	-	Máximo	Elipse
2	+	-	Minimax	Silla de Montar hacia arriba
3	-	+	Minimax	Silla de Montar hacia abajo
4	+	+	Mínimo	Elipse Invetido

2.11.6.5.- CONDICIONES ÓPTIMAS DE LAS VARIABLES CONTROLABLES

Las soluciones óptimas en el diseño hexagonal pueden ser calculadas, igualando a cero las derivadas parciales. Los modelos matemáticos de segundo orden se derivan fácilmente, con el cual se determinará los valores de las dos variables en la escala codificada, que corresponde a la cima de la superficie respuesta descrita por el modelo matemático (34).

Luego estos valores se transforman a escala natural por medio de la formula:

$$Z = Z^o + (X\Delta Z) \quad (2.54)$$

Donde :

Z es el valor de la variable en escala natural o real.

Z^o es el valor centro del diseño

ΔZ es el valor del radio del diseño

Estos valores son reemplazados en el modelo matemático codificado para obtener la máxima recuperación.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1.- TIPO DE INVESTIGACIÓN

El proceso de lixiviación del concentrado de minerales sulfurados de cobre, principalmente de calcopirita demandará una investigación experimental a nivel de laboratorio que sirven para una estimación de las variables más importantes y su aplicación del tratamiento metalúrgico a mayor escala.

La investigación, permitirá la aplicación del diseño factorial con el fin de establecer la influencia de las variables con el programa del software estadístico Statgraphics plus 4.1.

3.2.- POBLACIÓN Y MUESTRA

La muestra para la presente investigación, es un concentrado de un proceso de flotación, que contiene principalmente sulfuros primarios como son la calcopirita y la pirita, este concentrado fue proporcionado por la Empresa Minera Condestable S.A.

3.3.- TECNICAS DE ANÁLISIS DE DATOS

En el análisis de datos se ha utilizado un programa estadístico que nos permita identificar las variables que controlan la reacción química del proceso de lixiviación y para esta finalidad se aplicó el software estadístico Statgraphics plus versión 4.1 con ello se analizó e interpretó, lo siguiente:

Primero se utilizó el diseño factorial para la etapa preliminar (Screening).

Segundo para la optimización se uso el diseño hexagonal

Los factores e interacciones de los factores que intervienen.

Análisis de varianza (ANAVA)

El modelo matemático del proceso que identifica los factores a tomar en cuenta para su aplicación futura.

Los gráficos que proporcionan los efectos e interacciones, en el plano y espacio de los factores en función de la recuperación de cobre en la investigación.

3.4.- CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO

Para la caracterización del material en estudio (concentrado sulfurado de cobre) se efectuado los siguientes análisis:

- Análisis Químico
- Análisis granulométrico
- Análisis mineralógico
- Análisis de difracción de Rayos X

3.4.1.- ANÁLISIS QUÍMICO

En la investigación llevado a cabo se utilizó un concentrado sulfurado de cobre proporcionado por la Empresa Minera Condestable SA, que contiene principalmente calcopirita, cuya composición química se observa en tabla N° 4; los análisis se desarrollaron en los laboratorios de la EAP Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y en los laboratorios de la empresa H & F Laboratorios S.A.C.

TABLA N° 4

LEY DE CABEZA DEL CONCENTRADO

Elemento	Cu	Fe	Ag ^{oz}/_{TC}	Au ^{oz}/_{TC}	Zn	Mg	Pb	As	Sb
%	27.00	26.25	2.07	0.101	1.41	0.31	0.16	0.03	0.01

3.4.2.- ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

Para el desarrollo del estudio del análisis granulométrico de la presente investigación se realizó el tamizaje en húmedo y cuyo resultados se observa en el tabla N° 5; estos análisis se desarrollaron en los laboratorios de la EAP Ing. metalúrgica:

TABLA N° 5**ANÁLISIS GRAMULOMÉTRICO**

# Malla	Peso (gr.)	% Peso Retenido	% Acumulado Retenido	% Acumulado Pasante
+ 65	13.4	7.64	7.64	92.36
+100	4.9	2.80	10.44	89.56
+150	16.8	9.58	20.02	79.98
+200	19.1	10.90	30.92	69.08
+270	21.8	12.44	43.36	56.64
+325	2.4	1.37	44.73	55.27
-325	96.9	55.27	100.00	-
Total	175.3	100.00		

3.4.3.- ANÁLISIS MINERAGRÁFICO

El análisis minerográfico ha sido realizado por especialistas de la Escuela de Ingeniería Geológica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Anexos I y II):

3.4.3.1.- RESULTADOS DE LA MICROSCOPIA OPTICA

Los análisis de los concentrados de calcopirita utilizando microscopio óptico, realizado sobre briquetas pulidas en muestras de mallas + 100, +150, +200, +325 y -325, tuvieron resultados que a continuación se indican:

TABLA N° 6**ANÁLISIS MICROSCOPICO DEL CONCENTRADO DE COBRE**

Mineral	MALLAS #						
	Abreviatura	Formula	+100	+150	+200	+325	-325
Calcopirita	Cp	CuFeS ₂	X	X	X	X	X
Covelita	Cu	CuS	X	X	X	X	X
Esfalerita	Ef	ZnS	X	X	X	X	X
Molibdenita	Mb	MbS	X	X	X	-	-
Pirita	Py	FeS ₂	X	X	X	X	X
Pirrotita	Po	F _{1-x} S	X	X	X	X	X
Geothita		FeOOH	X	-	-	-	X
Ganga *	GGs		X	X	X	X	X

*Las gangas (GGs) están constituidas principalmente por asociaciones de carbonatos y silicatos.

Los diferentes tipos geométricos de entrelazamiento de los minerales en las diferentes mallas, se pueden observar en la tabla 6 y anexos I y II.

3.4.3.1.1.- MINERAL CALCOPIRITA CuFeS_2

Desde la malla +100 hasta la malla -325 la calcopirita ocupa el 87.42 % en promedio del volumen total de la muestra; de este volumen el 97.82 % es calcopirita y se halla libre, mientras que el 12.58 % restante se encuentra aún entrelazada y no está totalmente liberada y los diferentes tipos de entrelazamiento se puede observar en el anexo II.

4.4.3.1.2.- MINERAL COVELITA CuS :

Este mineral está diseminado en las mallas +100 hasta -325 en un 1.054 % del volumen total de la muestra y un 71.75 % está completamente liberado.

3.4.3.1.3.- MINERAL ESFALERITA ZnS :

El mineral de zinc tiene una distribución promedio de 1.20 % del volumen de la muestra desde la malla +100 hasta la malla -325, se encuentra como partículas libres o bien entrelazadas.

3.4.3.1.4.- MINERAL PIRITA FeS_2

El mineral de hierro se encuentra distribuido en toda las mallas del estudio desde la malla +100 hasta la malla -325 en un promedio de 2.09 % del volumen total de la muestra, encontrándose en forma libre y entrelazada.

3.4.3.1.5.- MINERAL PIRROTITA Fe_{1-x}S :

La pirrotita es un mineral que está presente en promedio de 2.86 % del volumen total de la muestra en las mallas estudiadas, están libres y entrelazadas.

3.4.3.2.- RESULTADOS DEL ANÁLISIS MODAL

En la tabla N° 7 se puede observar los porcentajes volumétricos de cada uno de los minerales presentes en el análisis modal efectuado para las mallas consideradas en la investigación de la malla +100 hasta la malla –325 (Anexo II).

TABLA N° 7

ANÁLISIS MODAL DEL CONCENTRADO DE SULFURO DE COBRE

Mineral	Porcentaje Volumétrico (% V)				
	+100 M	+150 M	+200 M	+325 M	-325 M
Calcopirita	85.69	89.80	88.45	84.83	89.43
Covelita	1.43	0.88	0.57	1.17	1.22
Esfalerita	1.46	1.14	1.05	1.52	0.84
Molibdenita	0.08	0.01	2.68	-	-
Pirita	3.39	0.99	1.28	3.06	1.74
Pirrotita	1.00	0.84	4.02	5.99	2.47
Geothita	0.07	-	-	-	0.16
Ganga *	6.89	7.34	1.93	3.43	4.15
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Ver Tabla N° 1 (anexo II)

3.4.3.3.- MEDICIÓN DE LOS GRADOS DE LIBERACIÓN DEL CONCENTRADO DE COBRE

La tabla N° 8 representa el análisis de los grados de liberación del concentrado del mineral concentrado de calcopirita en forma porcentual de cada uno de los minerales que se encuentran presentes en el análisis (anexo II).

TABLA N° 8**GRADOS DE LIBERACIÓN PORCENTUAL DEL CONCENTRADO**

Mineral	Grado de Liberación Porcentual				
	+100 M	+150 M	+200 M	+325 M	-325 M
Calcopirita	96.49	96.56	97.47	99.33	99.26
Covelita	69.52	60.24	66.67	71.43	90.91
Esfalerita	52.63	64.81	18.18	73.39	37.74
Molibdenita	100.00	0.00	100.00	-	-
Pirita	92.55	95.74	89.55	100.00	100.00
Pirrotita	100.00	100.00	100.00	100.00	96.15
Geothita	0.00	-	-	-	100.00
Ganga *	72.30	63.31	0.00	89.43	87.79

TABLA N° 9**ANÁLISIS PORCENTUAL DEL HIERRO EN EL CONCENTRADO**

MINERAL	+100 M	+150 M	+200 M	+325 M	-325 M
	Fe % Vol	Fe % Vol	Fe % Vol	Fe % Vol	Fe % Vol
Calcopirita	26.67	27.03	26.93	25.83	27.23
Pirita	1.58	0.46	0.60	1.43	0.81
Pirrotita	0.09	0.07	0.35	0.52	0.21
Geothita	0.04	-	-	-	0.10
TOTAL	27.78	27.56	27.88	27.78	28.35

TABLA N° 10**ANÁLISIS PORCENTUAL DE COBRE EN EL CONCENTRADO**

MINERAL	+100 M	+150 M	+200 M	+325 M	-325 M
	Cu % Vol	Cu % Vol	Cu % Vol	Cu % Vol	Cu % Vol
Calcopirita (CuFeS ₂)	29.63	30.71	30.59	29.34	30.93
Covelita (CuS)	0.95	0.58	0.38	0.78	0.81
TOTAL	30.58	31.29	30.97	30.12	31.74

Como resumen de la caracterización del concentrado en cuanto al análisis mineragráfico se ha observado la clasificación de los tipos geométricos de intercrecimientos (Anexo III):

- Minerales económicos: Calcopirita, covelita, calcosita
- Minerales no económicos: Pirita, pirrotita, goethita
- Gangas: Cuarzo, dolomita calcita, silicatos

3.4.4.- ANALISIS DE DIFRACCION DE RAYOS X

El análisis de Rayos X, fue llevado a cabo en el Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET) y nos permite observar en la muestra del concentrado de cobre, esta representado principalmente por calcopirita con 87.06 %, esfalerita con 3.26 % y pirita con 2.40 % y el resto son sustancias sulfuradas con cantidades muy pequeñas, conforme se puede observar en el anexo IV.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1- EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS EN EL LABORATORIO METALURGICO

Los ensayos se realizaron en el laboratorio de Metalurgia Extractiva de la EAP Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, los equipos utilizados fueron los siguientes:

- Agitador de rodillos para las pruebas en botellas
- Agitador magnético sin calentamiento
- Agitador magnético con calentamiento: Super Nova Stirring Hot Plates Stir Ba ZSX65A:
 - Rango de temperatura: 1º C – 370º C.
 - Velocidad de agitación: 50 – 1200 RPM
- Balanza electrónica; marca Mettler AE 160.
- Vasos de precipitados: 100, 250, 400, 600 ml, Etc..
- Matraz Erlenmeyer: 250, 500 ml.
- Secadora de muestras MLM WS 30 hasta 300º C.
- Pulverizador de disco; Denver Colo USA Mine& Smelter 6 ½ F.
- Molino de bolas de laboratorio; DECO F 117^a.
- pH metro.- Hanna instruments –modelo pH 301
 - (rango: pH = -2 a 20)
- Oxímetro.- Hach LDO – modelo HQ10
 - (rango: 0 a 20 mg/lit)

Los principales reactivos fueron los siguientes:

- Ácido sulfúrico
- Cloruro férrico
- Nitrato de sodio
- Cloruro de sodio

4.2.- PREPARACIÓN DEL CONCENTRADO DE COBRE

Para los estudios de investigación por lixiviación se solicitó a la Cia. Minera Condestable SA, concentrado de flotación de mineral calcopirita en cantidad de 20 Kilos de concentrado seco; que tenía las características de aglomerado por lo que se procedió a una remolienda de 5 minutos en el pulverizador de discos, se homogenizó, y luego se procedió con el cuarteo de la muestra, pesada y distribuyendo para los siguientes análisis:

- Para el análisis químico
- Para el análisis mineragráfico
- Para el análisis de malla
- Para el análisis de Rayos X
- Para las pruebas de lixiviación

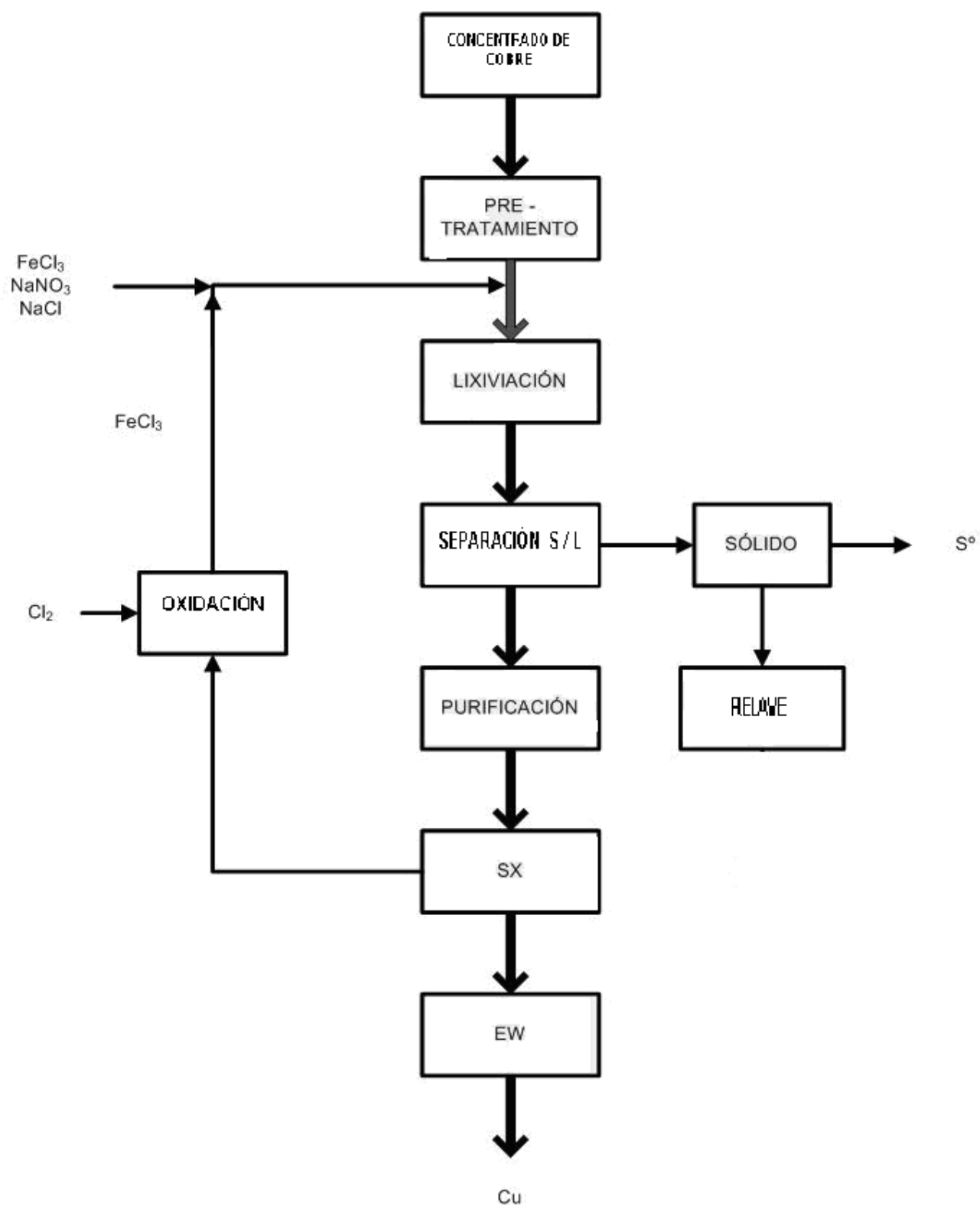


Fig. N° 20 - Diagrama de Flujo de Lixiviación de Concentrado, Calcopirita en solución Acido Oxidante - Clorurante

4.3.- PRUEBAS METALURGICAS DE LIXIVIACION DEL CONCENTRADO

Para las pruebas experimentales de investigación en un inicio cuando no se tenía ningún parámetro referente, para la lixiviación del concentrado de cobre, se realizaron pruebas exploratorias, con cantidades de concentrado de varios tamaños y condiciones; estas pruebas tomaron un tiempo considerable dado la poca solubilidad del concentrado de sulfuro primario.

En las pruebas metalúrgicas exploratorias de lixiviación de concentrados de cobre se ha tomado en cuentas los siguientes factores:

- a) Peso de muestra
- b) pH Ácido sulfúrico
- c) Relación S/L
- d) Tiempo de acondicionamiento
- e) Tiempo de lixiviación
- f) Tamaño de partícula
- g) Velocidad de agitación
- h) Agentes oxidantes
 - Concentración FeCl_3
 - Concentración NaNO_3
 - Concentración de oxígeno
- i) Agente complejante
 - Concentración NaCl
- i) Temperatura

a).- Peso de la muestra.- Al inicio se planteo trabajar con 200 gr de concentrado para la lixiviación ácida oxidante clorurante, al observar que el residuo en su aspecto físico no había cambiado se redujo a 50 gramos y los resultados siempre fueron mejorando con las diferentes dosificaciones y finalmente se tomó 20 gramos como base para el desarrollo de todas las pruebas.

b).- pH (ácido sulfúrico).- se inició con pH 2, luego después de un análisis se evaluó el diagrama de Pourbaix y se realizó en pH, 0.8, 0.26 y finalmente se trabajó con $\text{pH} = 1.0$.

c).- Relación S/L.- Se efectuó la lixiviación con relaciones de 1/2, después con 1/1.5, 1/4 y al final quedó con una relación 1/5.

d).- Tiempo de acondicionamiento.- Al principio no se tuvo en cuenta el acondicionamiento por que se realizó con soluciones diluidas; luego de una evaluación se determinó el acondicionamiento en ½ hora.

e).- Tiempo de lixiviación.- Se consideró realizar los ensayos con 24 horas como tiempo probable de una buena lixiviación; extrayendo 10 ml de solución lixiviada a la ½ hora, para analizar su aspecto físico, después a 2, 8, 16 y 24 horas, observándose que después de 12 horas no tenia cambio importante en los resultados esperados; finalmente se consideró 8 horas como tiempo de lixiviación óptimo.

f).- Tamaño de partícula.- Este parámetro tiene una influencia muy importante en la disolución del sulfuro. Después de muchas pruebas exploratorias se tomó en consideración las condiciones que se utiliza a nivel industrial que es aproximadamente de 70 % malla -200, el que se logró con una molienda en el pulverizador por un tiempo de 5 minutos.

g).- Oxígeno disuelto.- se utilizó el oxímetro Hach LDO, modelo HQ10, en un promedio de 2 mgr/lit.

h).- Velocidad de agitación.- Al principio se trabajó con velocidad constante pero sin lectura, luego con el agitador magnético con calentamiento Super Nova Stirring HOT Plates Stir modelo BA ZSX65A, fue posible medir la velocidad de agitación en un rango de 400 a 700 RPM, tomándose como velocidad final 500 RPM.

i).- Concentración de FeCl_3 .- este oxidante fue elegido después de una evaluación de sus características con respecto a otros oxidantes y se tomó un rango en la concentración de 10 a 100 gr/lit.

j).- Concentración de NaCl.- Se consideró como una sustancia que en disolución acuosa produce el ión cloruro que debe permitir la formación de complejo con el catión cobre, trabajándose con un rango de 40 - 150 gr/lit.

k).- Concentración de NaNO₃.- Como los resultados de las pruebas exploratorias no fueron óptimos con un solo oxidante, se consideró hacer una combinación de oxidantes, con la adición de 40 gr/lit de NaNO₃.

l).- La temperatura.- es otro factor importante que es necesario tomar en cuenta, al principio las pruebas de lixiviación se realizó a temperatura ambiente en la mayor parte de la investigación y los resultados no fueron los esperados y se tuvo que incrementar la temperatura a 80° C siendo las condiciones finales establecidas .

Conocidos las características del concentrado se preparó un programa para efectuar la lixiviación del concentrado en la siguiente forma:

- Pruebas preliminares
- Pruebas de selección de variables
- Pruebas metalúrgicas para la aplicación del diseño factorial
- Pruebas metalúrgicas para la optimización con diseño hexagonal

TABLA Nº 11

CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LIXIVIACION DEL CONCENTRADO

Cabeza Cu (%)	27.00
Peso de concentrado (Gr).	20
Gravedad específica (g.e.)	3.3
Granulometría del concentrado	70 % - 200 mallas
Dilución S/L	1/5
PH de lixiviación	1.0
Tiempo de lixiviación (h)	8.0

4.3.1.- PRUEBAS PRELIMINARES

Esta etapa del proceso tiene por finalidad conocer cuales son las variables que deben permanecer constantes y su rango.

Los análisis químicos, mineragráfico, granulométrico y de rayos X realizados en los diferentes laboratorios, nos permite establecer las cantidades que se quiere recuperar e indican las variables que van ha tener una influencia en las pruebas experimentales posteriores.

4.3.2.- PRUEBAS METALURGICAS DE SELECCIÓN DE VARIABLES

Los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de acuerdo a los objetivos definidos, como es la recuperación de cobre a partir del concentrado de cobre, nos permite considerar como variables importantes en la investigación:

- Tamaño de partícula
- Suministro de oxígeno
- pH de la solución
- Concentración de FeCl_3
- Concentración de nitrato de sodio
- Concentración del cloruro de sodio

Al analizar cada uno de estas variables y fijadas las condiciones de operación se seleccionaron las 3 variables mas importantes y sus correspondientes niveles para aplicar la etapa inicial de diseños experimentales.

4.3.3.- PRUEBAS METALURGICAS CON DISEÑO FACTORIAL

La lixiviación del concentrado de cobre es un proceso químico o electroquímico que puede ser desarrollado adecuadamente a través de un modelo matemático empírico definido por:

$$Y = f(x, u, z, h)$$

En el diseño factorial 2^k se evalúan los efectos de los niveles de los factores o tratamientos que van siendo considerados en el estudio.

Para la lixiviación se ha considerado en la etapa preliminar los diseños factoriales a 2 niveles con 3 variables mas significativas, considerando:

$$N = 2^k = 2^3 = 8$$

El total de pruebas experimentales son 10, siendo 8 pruebas que corresponde a los vértices de un cubo y 2 pruebas en el centro del cubo.

Los resultados de las pruebas se pueden observar en la tabla N° 12.

4.3.4.- PRUEBAS METALÚRGICAS DE OPTIMIZACIÓN DE LIXIVIACIÓN CON DISEÑO HEXAGONAL

El diseño que más aplicación tiene para la optimización de un proceso nuevo es el hexagonal que se utiliza para estimar modelos empíricos de segundo orden.

El hexágono es una figura geométrica regular con los lados iguales que inscrito en una circunferencia, cuyo centro da origen al sistema de coordenadas X_1 vs. X_2 de radio igual a la unidad.

Las pruebas experimentales se proyectan en los vértices angulares del hexágono (6 pruebas), más las pruebas replicadas en el centro del diseño (3 pruebas), que son estimaciones muy importantes para determinar la varianza del error experimental. Ver Tabla N° 13.

TABLA N° 12

BALANCE METALÚRGICO DE UN CONCENTRADO EN SOLUCION

PARA DISEÑO FACTORIAL

PRUEBA No 1

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	18,500	100,00	27,00	17,027	0,100	4,995	100,00
Solución		23,78				1,703	34,09
Residuo	14,100	76,22	23,35			3,292	65,91

PRUEBA No 2

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,000	100,00	27,00	21,092	0,100	5,400	100,00
Solución		33,25				2,109	39,06
Residuo	13,350	66,75	24,65			3,291	60,94

PRUEBA No 3

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,000	100,00	27,00	25,764	0,100	5,400	100,00
Solución		31,50				2,576	47,71
Residuo	13,700	68,50	20,61			2,824	52,29

PRUEBA No 4

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,000	100,00	27,00	25,146	0,100	5,400	100,00
Solución		30,00				2,515	46,57
Residuo	14,000	70,00	20,61			2,885	53,43

PRUEBA No 5

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	19,850	100,00	27,00	21,110	0,100	5,360	100,00
Solución		30,48				2,111	39,39
Residuo	13,800	69,52	23,54			3,249	60,61

PRUEBA No 6

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,000	100,00	27,00	25,589	0,100	5,400	100,00
Solución		29,50				2,559	47,39
Residuo	14,100	70,50	20,15			2,841	52,61

PRUEBA No 7

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	19,800	100,00	27,00	23,436	0,100	5,346	100,00
Solución		29,80				2,344	43,84
Residuo	13,900	70,20	21,60			3,002	56,16

PRUEBA No 8

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,000	100,00	27,00	29,313	0,100	5,400	100,00
Solución		35,00				2,931	54,28
Residuo	13,000	65,00	18,99			2,469	45,72

PRUEBA No 9

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	19,700	100,00	27,00	24,778	0,100	5,319	100,00
Solución		34,26				2,478	46,58
Residuo	12,950	65,74	21,94			2,841	53,42

PRUEBA No 10

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,000	100,00	27,00	25,049	0,100	5,400	100,00
Solución		34,50				2,505	47,38
Residuo	13,100	65,50	22,10			2,895	53,61

TABLA N° 13

BALANCE METALÚRGICO DE UN CONCENTRADO EN SOLUCION

PARA DISEÑO HEXAGONAL

PRUEBA No 1

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,150	100,00	27,00	37,380	0,100	5,441	100,00
Solución		37,97				3,738	68,71
Residuo	12,500	62,03	13,62			1,703	31,29

PRUEBA No 2

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,200	100,00	27,00	36,756	0,100	5,454	100,00
Solución		43,56				3,676	67,39
Residuo	11,400	56,44	15,60			1,778	32,61

PRUEBA No 3

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	21,400	100,00	27,00	37,517	0,100	5,778	100,00
Solución		44,63				3,752	64,93
Residuo	11,850	55,37	17,10			2,026	35,07

PRUEBA No 4

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	21,400	100,00	27,00	35,915	0,100	5,778	100,00
Solución		44,86				3,591	62,16
Residuo	11,800	55,14	18,53			2,187	37,84

PRUEBA No 5

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,400	100,00	27,00	33,629	0,100	5,508	100,00
Solución		39,71				3,363	61,05
Residuo	12,300	60,29	17,44			2,145	38,95

PRUEBA No 6

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,000	100,00	27,00	35,542	0,100	5,400	100,00
Solución		36,00				3,554	65,82
Residuo	12,800	64,00	14,42			1,846	34,18

PRUEBA No 7

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,200	100,00	27,00	34,976	0,100	5,454	100,00
Solución		41,09				3,498	64,13
Residuo	11,900	58,91	16,44			1,956	35,87

PRUEBA No 8

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,200	100,00	27,00	35,388	0,100	5,454	100,00
Solución		43,56				3,539	64,88
Residuo	11,400	56,44	16,80			1,915	35,12

PRUEBA No 9

PRODUCTO	PESO (gr)	% Peso	%Ley	Ley gr/litro	L. Solc.	Finos (gr)	Dist. (%)
Alimento	20,200	100,00	27,00	35,001	0,100	5,454	100,00
Solución		42,08				3,500	64,17
Residuo	11,700	57,92	16,70			1,954	35,83

CAPITULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1.- EVALUACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES CON DISEÑO FACTORIAL

El diseño factorial a 2 niveles esta representado por el modelo matemático lineal de la forma; definido por la ecuación (2.17) :

$$\bar{Y} = a_0 + \sum_{j=1}^k b_j X_j + \sum_{u=j=1}^k b_{uj} X_u X_j$$

Este modelo debe predecir todos los puntos del diseño, incluyendo el punto central.

El modelo matemático lineal no explica claramente las respuestas en que región se encuentra las variables asignadas en los niveles considerados; puede que exista curvatura, por ello se realizan pruebas experimentales en el punto central del diseño que permite verificar este fenómeno.

Para la prueba metalúrgica de lixiviación se plantea una matriz codificado de variables independientes considerando como criterio de optimización la recuperación de cobre.

VARIABLES			NIVELES		
			Inferior	Central	Superior
Z ₁	FeCl ₃	gr/lt	10	55	100
Z ₂	NaCl	gr/lt	40	95	150
Z ₃	NaNO ₃	gr/lt	10	30	50

$$N = 2^k = 2^3 = 8$$

Donde:

N.- número de pruebas experimentales = 8

Número de pruebas centrales = 2

Numero total de pruebas = 10

Usando la tabla anterior se confecciona la matriz de diseño a escala codificada y natural para las pruebas experimentales definidas para el diseño factorial y

resultados de la pruebas, en este caso recuperación de cobre se establece el diseño factorial según el cuadro:

N	Escala codificada			Escala natural			Y _(respuesta)
	X ₁	X ₂	X ₃	Z ₁	Z ₂	Z ₃	
1	-1	-1	-1	10	40	10	34.09
2	1	-1	-1	100	40	10	39.06
3	-1	1	-1	10	150	10	47.71
4	1	1	-1	100	150	10	46.57
5	-1	-1	1	10	40	50	39.39
6	1	-1	1	100	40	50	47.39
7	-1	1	1	10	150	50	43.84
8	1	1	1	100	150	50	54.28
9	0	0	0	55	95	30	46.58
10	0	0	0	55	95	30	47.38

En la siguiente tabla se determina la matriz de variables independientes, en el cual se incluye el vector (X₀) todos con signo positivo que nos permitirá determinar el promedio de las respuestas de todos los puntos experimentales; el cual permitirá determinar el efecto de la curvatura; además se incluye los vectores de interacción de las variables:

N	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y _(respuesta)
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	34.09
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	39.06
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	47.71
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	46.57
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	39.39
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	47.39
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	43.84
8	1	1	1	1	1	1	1	1	54.28
9	0	0	0	0	0	0	0	0	46.58
10	0	0	0	0	0	0	0	0	47.38

5.1.1.- CALCULO DE EFECTOS

Para conocer la significancia de las variables consideradas en el diseño factorial, se determina los cálculos de los efectos.

Existen una variedad de métodos para obtener estos cálculos; pero el más adecuado es el método Yates según cuadro:

					Efectos
1	34.09	73.15	167.43	352.33	
X_1	39.06	94.28	184.90	22.27	5.57
X_2	47.71	86.78	3.83	32.47	8.12
X_1X_2	46.57	98.12	18.44	-3.67	-0.92
X_3	39.39	4.97	21.13	17.47	4.37
X_1X_3	47.39	-1.14	11.34	14.61	3.65
X_2X_3	43.84	8.00	-6.11	-9.79	-2.45
$X_1X_2X_3$	54.28	10.14	2.44	8.55	2.14

Análisis e interpretación: Se visualiza los signos de las variables en el proceso que son FeCl_3 , NaCl , NaNO_3 y observamos que son positivos, significa que estan en su nivel mínimo, que deben ser maximizados; pero el cloruro férrico y cloruro de sodio tienen mayor significancia por que son mayores que el nitrato de sodio. Igualmente verificamos las interacciones X_1X_2 y X_2X_3 el signo es negativo es decir no existe interacción y el signo de X_1X_3 y de $X_1X_2X_3$ tiene signo positivo entonces si existe interacción entre ellos.

5.1.2.- ANALISIS DE VARIANZA

Para determinar el significado real de los efectos de las variables tomadas en consideración se realiza mediante el análisis de varianza.

La suma de cuadrados del error debido a los efectos e interacciones que viene definido por:

$$SS_E = \sum_{i=1}^{N_o} \left(Y_i^o - \bar{Y}^o \right)^2 \quad (2.14)$$

Donde:

Y_i^o .- replicas en el punto central del diseño

\bar{Y}^o .- Promedio de todas las replicas

n_o .- número de replicas en el centro del diseño

La suma de cuadrados para la curvatura esta definido por la ecuación :

$$SS_{\text{curvatura}} = \frac{N n_o \left(\bar{Y} - \bar{Y}^o \right)^2}{(N + n_o)} \quad (2.15)$$

\bar{Y} .- Promedio de los puntos exteriores del diseño

Los resultados obtenidos en la lixiviación de cobre en las pruebas metalúrgicas de la matriz del diseño planteado con las ecuaciones (2.14 y 2.15) son:

$$\bar{Y}^o = 46.98$$

$$\bar{Y} = 44.04$$

$$SS_{\text{curvatura}} = 13.824$$

$$SS_E = 0.32$$

El mecanismo correcto de medir los efectos de las variables en estudio y de la interacciones se realiza mediante el teorema de Cochran, expresado por Ec.(2.16)

Si se cumple la relación definida por la ecuación (2.17):

$$F_o > F_{(\alpha, f_1, f_2)}$$

El efecto o interacción es significativo.

Donde : $F_{\text{tablas}} = 161.45$

La siguiente tabla muestra el análisis de varianza para los datos procesados:

Fuentes de verificación	SS efectos	Grados de libertad	Media de cuadrados	F _o	significancia
a	61.994	1	61.994	193.732	si
b	131.788	1	131.788	411.836	si
c	38.150	1	38.150	119.219	no
ab	1.684	1	1.684	5.261	no
ac	26.582	1	26.682	83.380	no
bc	11.981	1	11,981	37.439	no
abc	9.138	1	9.138	28.556	no
curvatura	13.818	1	13.818	43.181	no
Error	0.320	1	0.320		
Total	295.553	9			

Análisis e interpretación: El distribuidor F de Tablas con 95 % de confiabilidad, para $f_1 = 1$ y $f_2 = 1$ grados de libertad, tiene un valor de 161.45 y verificando los valores de F_o obtenidos según el cuadro la variable FeCl_3 y NaCl son mayores que F de las tablas, significa que estan en su mínimo y deben maximizarse y también son las variables más importantes del proceso.

5.1.3.- MODELO MATEMÁTICO

Determinado los efectos, es decir, las influencias que resulta significativa. Se procede a determinar el modelo matemático que represente al proceso de lixiviación en la recuperación de cobre, con el diseño factorial a dos niveles; según la ecuación (2.18):

$$\bar{Y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j X_j + \sum_{u=j=1}^k b_{uj} X_u X_j$$

Para determinar los coeficientes b_j , b_{uj} se formula la matriz, ecuación (2.19):

$$[B] = [X^T X]^{-1} [X^T Y]$$

Por la propiedad de las matrices de la ortogonalidad de la tabla de indicadores de nivel; el producto $X^T X$ es igual a la matriz cuyos elementos de la diagonal es igual al número de experimentos (N). Los elementos de la diagonal de la matriz $[X^T X]^{-1}$, ecuación (2.20) son:

$$C_{ij} = \frac{1}{N}$$

Los coeficientes del modelo matemático son definidos como el producto escalar de la columna Y por la recuperación columna X_j dividida entre el número de experimentos (N) del diseño, ecuación (2.21):

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{ij} Y_i$$

otra igual define la ecuación (2.22):

$$b_j = \frac{E_j}{2}$$

Con esta relación calculamos los coeficientes del modelo matemático lineal codificado, definido por la ecuación (2.18):

La siguiente tabla muestra la transpuesta de matriz:

X^T								Y
1	1	1	1	1	1	1	1	34.09
-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	39.06
-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	47.71
-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	46.57
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	39.39
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	47.39
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	43.81
-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	54.28

El producto de las matrices $[B] = [X^T X]^{-1} [X^T Y]$

$[X^T X]^{-1}$								$[X^T Y]$	$[B]$
0.125	0	0	0	0	0	0	0	352.33	44.041
0	0.125	0	0	0	0	0	0	22.27	2.784
0	0	0.125	0	0	0	0	0	32.47	4.059
0	0	0	0.125	0	0	0	0	17.47	2.184
0	0	0	0	0.125	0	0	0	-3.67	-0.459
0	0	0	0	0	0.125	0	0	14.61	1.826
0	0	0	0	0	0	0.125	0	-9.79	-1.224
0	0	0	0	0	0	0	0.125	8.55	1.069

El cálculo de los valores de los coeficientes de la ecuación matemática son:

X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$
44.041	2.784	4.059	2.184	-0.459	1.826	-1.224	1.069

Finalmente el modelo matemático a escala codificada es el siguiente:

$$Y = 44.041 + 2.784X_1 + 4.059X_2 + 2.184X_3 - 0.459X_1X_2 + 1.826X_1X_3 - 1.224X_2X_3 + 1.069X_1X_2X_3$$

5.1.4.- ANALISIS DE RESIDUOS

El modelo matemático debe predecir adecuadamente el fenómeno investigado, es decir, podemos predecir los valores observados y se puede calcular matricialmente:

$$Y = [X][B]$$

MATRIZ DE VARIABLES CONTROLABLES								$[B]$	$Y_{\text{(estimado)}}$
x_0	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$		
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	44.041	34.088
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	2.784	39.060
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	4.059	47.710
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	2.184	46.570
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-0.459	39.390
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1.826	47.390
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1.224	43.840
1	1	1	1	1	1	1	1	1.069	54.280

De los resultados obtenidos podemos realizar un análisis de residuos:

Análisis de residuos			
N	Y_(obs)	Y_(est)	Y – Y_{est}
1	34.09	34.088	0.002
2	39.06	39.060	0.0
3	47.71	47.710	0.0
4	46.57	47.570	0.0
5	39.39	39.390	0.0
6	47.39	47.390	0.0
7	43.84	43.840	0.0
8	54.28	54.280	0.0

Con los resultados obtenidos se puede calcular la suma de cuadrados del residual del modelo, con la ecuación (2.23):

$$SCM_R = \sum_{i=1}^{Nr} \frac{(y_{OBS} - y_{EST})^2}{Nr - 1} \quad (2.23)$$

Aplicando la ecuación calculamos $SS_R = 0.000004$

F_o = Suma de cuadrados del residual/ media cuadrados del error (ecuación 2.24):

$$F_o = 0.0000125$$

Para saber estadísticamente si el modelo matemático hallado representa correctamente a los datos experimentales, es mediante el distribuidor Test F Ec. (2.24):

Para un nivel de confiabilidad de 95 % y para $f_4 = 1$ y $f_2 = 1$, el F de tablas es 161.45. El F_o del modelo es menor que F de tablas; es decir el modelo matemático representa adecuadamente al fenómeno investigado.

5.1.5.- DESCODIFICACION DEL MODELO MATEMATICO A ESCALA NATURAL

Cuando se desea graficar y/o continuar con la siguiente etapa de optimización es importante descodificar el modelo matemático determinado a escala natural:

Para el termino independiente Ec. (2.25):

$$a_0 = b_0 - \sum_{j=1}^k b_j \varepsilon_j + \sum_{i,j=1}^k b_{ij} \varepsilon_{ij} \quad i \neq j \quad (2.25)$$

Para el término lineal Ec. (2.26):

$$a_{ij} z_j = \frac{b_j}{\Delta z_j} - \sum_{i,j=1}^{k=1} \frac{b_{ij}}{\Delta z_j} \quad i \neq j \quad (2.26)$$

Para el término interacción Ec. (2.27):

$$a_{ij} z_j z_i = \frac{b_{ij}}{\Delta z_j \Delta z_i} \quad (2.27)$$

$$\varepsilon = \frac{z_j^o}{\Delta z_j} \quad (2.30)$$

Reemplazando los datos del cuadro siguiente en las ecuaciones (2.25, 2.26) obtenemos lo siguiente:

Variable	Nivel (-)	Nivel (+)	Z_j^o	ΔZ_j	ε
Z_1	10	100	55	45	1.22
Z_2	40	150	95	55	1.72
Z_3	10	50	30	20	1.50

El modelo matemático a escala codificada es:

$$Y = 44.041 + 2.784X_1 + 4.059X_2 + 2.184X_3 - 0.459X_1X_2 + 1.826X_1X_3 - 1.224X_2X_3 + 1.069X_1X_2X_3$$

Reemplazando los datos en las ecuaciones (2.25 al 2.30), tenemos:

Modelo	Z_0	Z_1	Z_2	Z_3	Z_1Z_2	Z_1Z_3	Z_2Z_3	$Z_1Z_2Z_3$
codificado real	44.041	2.784	4.059	2.184	-0.459	1.826	-1.224	1.069
	$B_j/\Delta Z_j$	-2.06	2.39	-1.116	-0.659	1.351	0.353	0.714

El modelo matemático a escala descodificada

$$Y = 27.803 - 2.060Z_1 + 2.39Z_2 - 1.116Z_3 - 0.659Z_1Z_2 + 1.35Z_1Z_3 + 0.35Z_2Z_3 + 0.714Z_1Z_2Z_3$$

Análisis.- Si igualamos las tres variables a cero la recuperación del cobre será igual a la constante cuyo signo es positivo el cual nos indica que se encuentra en su mínimo y puede maximizarse; gráficamente se presenta en figuras 9 y 12 respectivamente.

OPTIMIZACIÓN:

Optimize Response

Goal: maximize Cu

Optimum value = 53.799

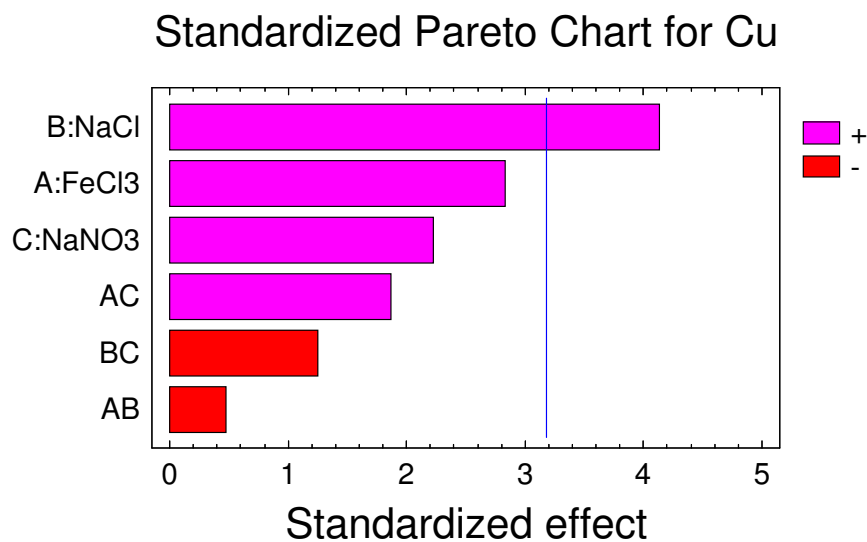
Factor	Low	High	Optimum
FeCl3	10.0	100.0	100.0
NaCl	40.0	150.0	150.0
NaNO3	10.0	50.0	50.0

Interpretación:

El proceso de lixiviación puede maximizarse hasta un 53.799% de extracción de cobre, esto en el sistema lineal, lo cual nos indica que el proceso de lixiviación es un sistema cuadrático, por lo que se tienen que realizar pruebas estrella para maximizar y obtener recuperaciones sobre 90%.

La siguiente prueba deberá desarrollarse sobre los niveles máximos a fin de optimizar la recuperación.

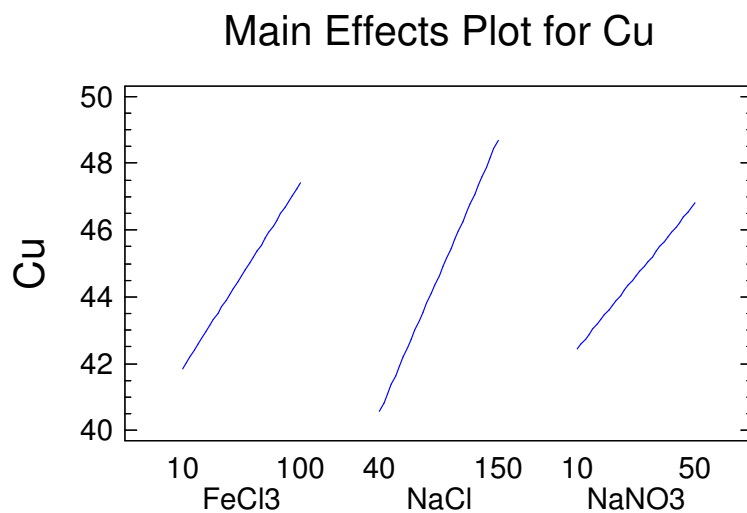
Figura 6: ANÁLISIS GRAFICO DE PARETO:



Interpretación:

El análisis de Pareto nos indica que el que tiene mayor efecto significativo en el proceso de lixiviación es el cloruro de sodio para una significancia del 95%

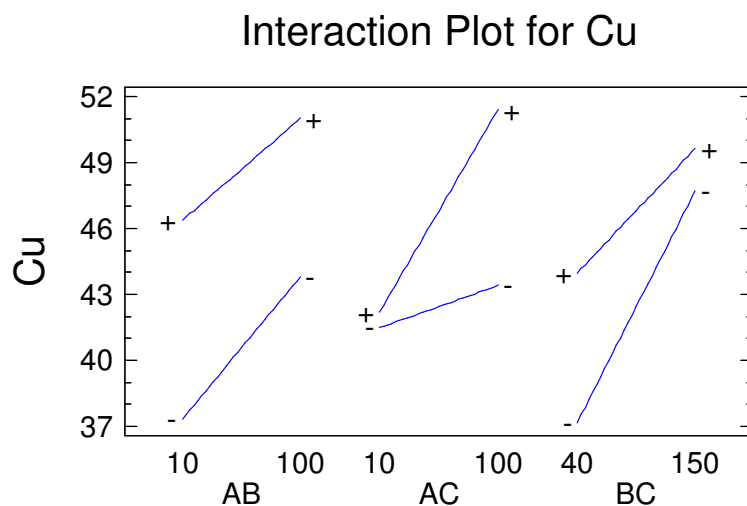
Figura 7: ANÁLISIS GRAFICO DE EFECTOS:



Interpretación:

Tal como se indicó en el análisis numérico, se comprueba de una manera gráfica que el que tiene mayor pendiente es el cloruro de sodio, por lo que tiene mayor significancia en el proceso de lixiviación, seguido del cloruro férrico y del nitrato de sodio.

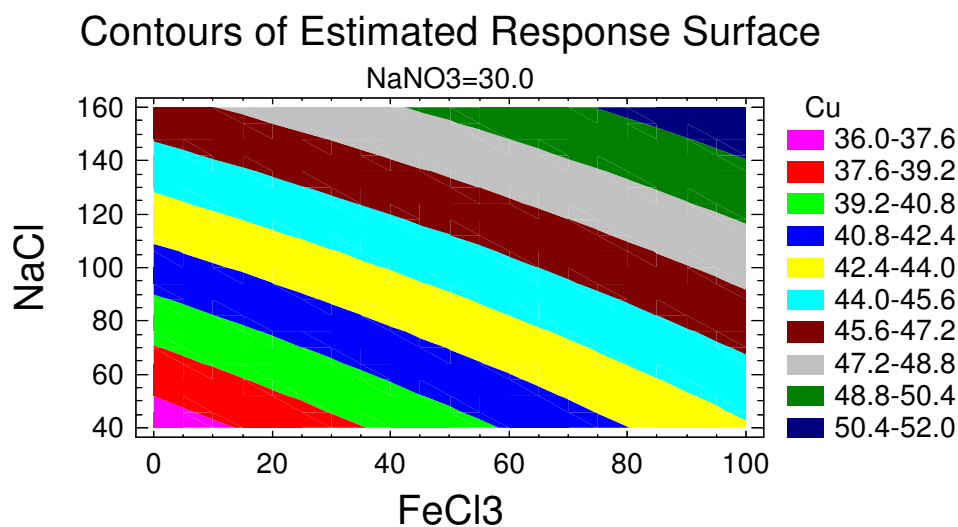
Figura 8: ANÁLISIS GRAFICO DE LAS INTERACCIONES:



Interpretación:

Dentro de los niveles de trabajo el único que tiene efecto significativo en la interacción es el cloruro férrico – nitrato de sodio, las demás interacciones están fuera del nivel de trabajo.

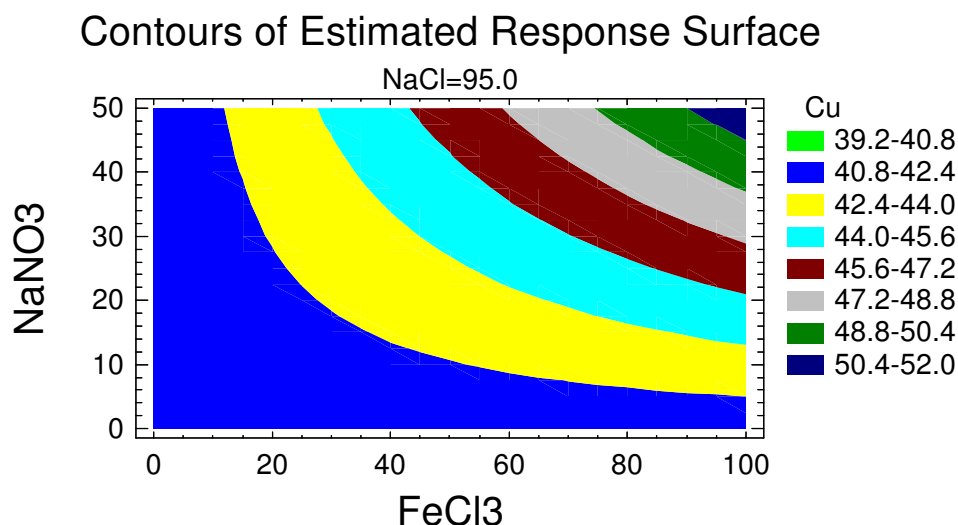
Figura 9: SUPERFICIE RESPUESTA NaCl – FeCl₃, DEJANDO CONSTANTE NaNO₃:



Interpretación:

Como se podrá notar en el grafico, no es un sistema lineal sino un sistema cuadrático, por lo que nos proyecta un sistema de curvas y si notamos por los colores la máxima recuperación se logra con los niveles máximos llegando a lo programado con el sistema de optimización (53.799% de extracción de cobre)

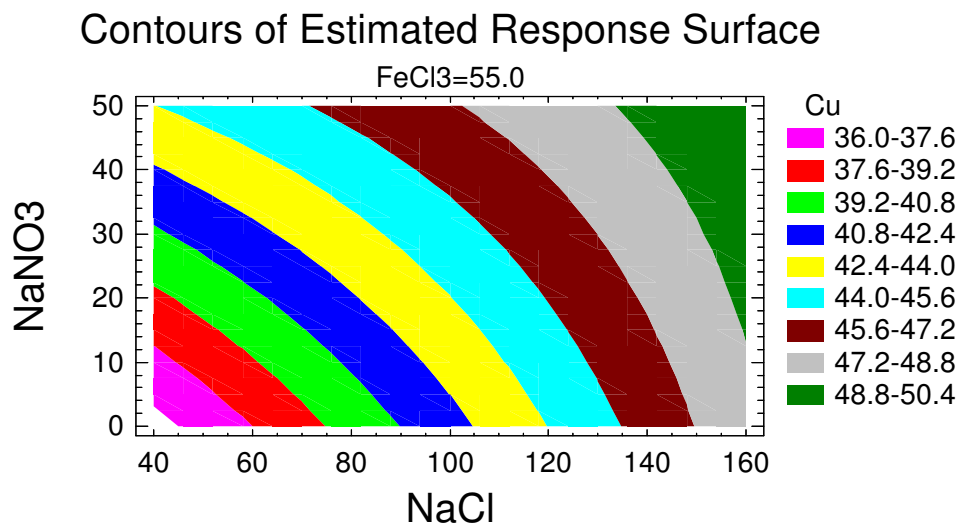
Figura 10: SUPERFICIE RESPUESTA NaNO_3 – FeCl_3 , DEJANDO CONSTANTE NaCl :



Interpretación:

Como se podrá notar en el grafico, no es un sistema lineal sino un sistema cuadrático, por lo que nos proyecta un sistema de curvas y si notamos por los colores la máxima recuperación se logra con los niveles máximos llegando a lo programado con el sistema de optimización (53.799% de extracción de cobre)

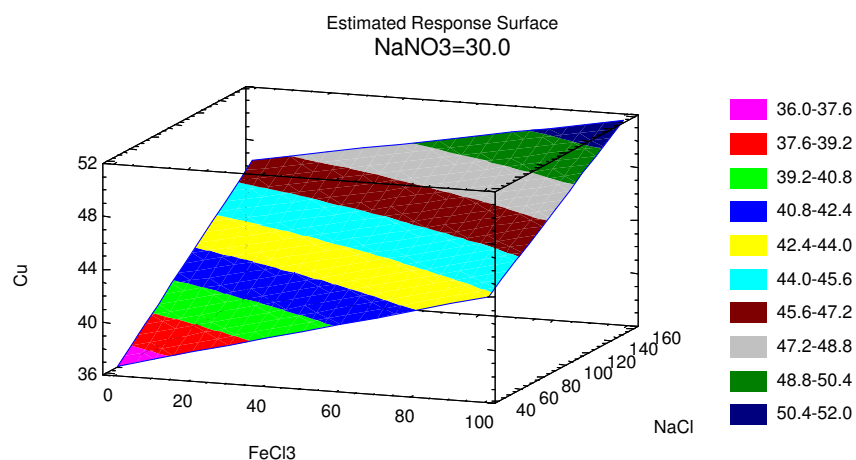
Figura 11: SUPERFICIE RESPUESTA NaNO_3 – NaCl , DEJANDO CONSTANTE FeCl_3 :



Interpretación:

Como se podrá notar en el grafico, no es un sistema lineal sino un sistema cuadrático, por lo que nos proyecta un sistema de curvas y si notamos por los colores la máxima recuperación se logra con los niveles máximos llegando a lo programado con el sistema de optimización (53.799% de extracción de cobre)

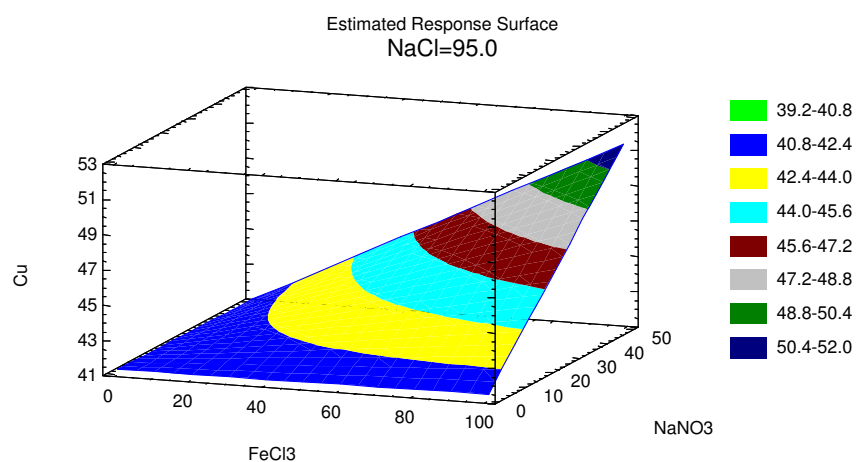
Fig. 12: SUPERFICIE RESPUESTA EN EL ESPACIO FeCl_3 – NaCl , DEJANDO CONSTANTE NaNO_3 :



Interpretación:

Como se podrá notar en el grafico espacial, el grafico mostrado no es lineal sino un sistema cuadrático, por lo que nos proyecta un sistema de curvas y si notamos por los colores la máxima recuperación se logra con los niveles máximos llegando a lo programado con el sistema de optimización (53.799% de extracción de cobre)

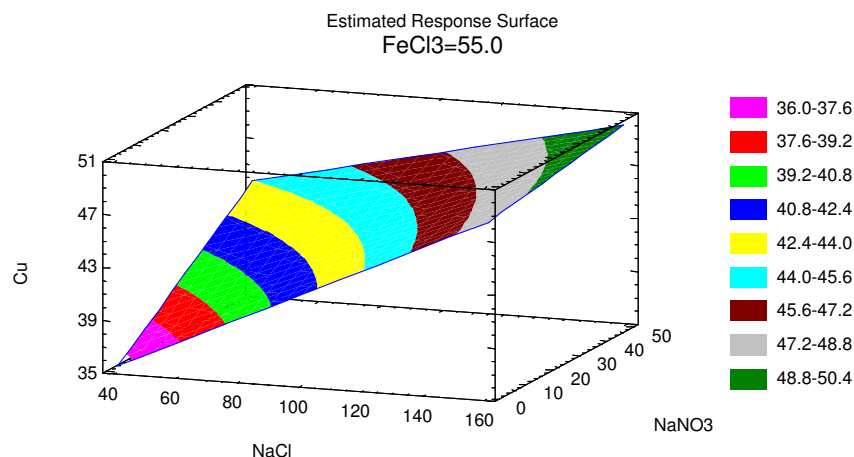
Fig.13: SUPERFICIE RESPUESTA EN EL ESPACIO FeCl_3 – NaNO_3 , DEJANDO CONSTANTE NaCl :



Interpretación:

Como se podrá notar en el grafico espacial, el grafico mostrado no es lineal sino un sistema cuadrático, por lo que nos proyecta un sistema de curvas y si notamos por los colores la máxima recuperación se logra con los niveles máximos llegando a lo programado con el sistema de optimización (53.799% de extracción de cobre)

Fig. 14: SUPERFICIE RESPUESTA EN EL ESPACIO NaCl - NaNO₃, DEJANDO CONSTANTE FeCl₃:



Interpretación:

Como se podrá notar en el grafico espacial, el grafico mostrado no es lineal sino un sistema cuadrático, por lo que nos proyecta un sistema de curvas y si notamos por los colores la máxima recuperación se logra con los niveles máximos llegando a lo programado con el sistema de optimización (53.799% de extracción de cobre)

5.2.- EVALUACION DE LAS PRUEBAS CON DISEÑO HEXAGONAL

En los diseños rotatables es importante tomar en consideración las variables más significativas que han sido seleccionados en el diseño factorial; para el caso del diseño hexagonal es indispensable seleccionar las 2 variables más importantes para el proceso en investigación para llegar a la optimización.

5.2.1.- ESTIMACION DEL MODELO MATEMATICO PARA EL DISEÑO HEXAGONAL

Para el modelo matemático usando el diseño hexagonal se han elegido las dos variables mas importantes del proceso en los siguientes niveles:

VARIABLES		NIVELES	
		Inferior	superior
Z ₁	FeCl ₃ gr/lit	60	110
Z ₂	Nacl gr/lit	70	120

En las pruebas experimentales se han considerado el nitrato de sodio como una constante en el nivel inferior y superior de 40 gr/lit.

Los niveles para las variables independientes consideradas a escala codificada y a escala natural obtenidas mediante la ecuación (2.54), así como los resultados de las pruebas metalúrgicas para el diseño hexagonal se pueden observar en la siguiente tabla:

Matriz del diseño a escala codificada y natural					
	CODIFICADO		NATURAL		Y _(RESPUESTA)
N	X ₁	X ₂	Z ₁	Z ₂	
1	1.0	0	110.0	95.0	68.71
2	0.5	0.866	97.5	116.7	67.39
3	-0.5	0.866	72.5	116.7	64.93
4	-1	0	60.0	95.0	62.16
5	-0.5	-0.866	72.5	73.4	61.05
6	0.5	-0.866	97.5	73.4	65.82
7	0	0	85.0	95.0	64.13
8	0	0	85.0	95.0	64.88
9	0	0	85.0	95.0	64.17

La matriz [X] y el vector Y están definidos:

Matriz [X]						Vector (Y)
X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂	
1	1	0	1	0	0	68.71
1	0.5	0.866	0.25	0.749956	0.433	67.39
1	-0.5	0.866	0.25	0.749956	-0.433	64.93
1	-1	0	1	0	0	62.16
1	-0.5	-0.866	0.25	0.749956	0.433	61.05
1	0.5	-0.866	0.25	0.749956	-0.433	65.82
1	0	0	0	0	0	64.13
1	0	0	0	0	0	64.88
1	0	0	0	0	0	64.17

El modelo matemático definido por la ecuación (2.31) de segundo orden podemos determinar, calculando los coeficientes (B) que están definidos por la ecuación (2.32):

$$[B] = [X^T X]^{-1} [X^T Y]$$

La matriz transpuesta esta definida del siguiente modo:

X^T									Y
1	1	1	1	1	1	1	1	1	68.71
1	0.5	-0.5	-1	-0.5	0.5	0	0	0	67.39
0	0.866	0.866	0	-0.866	-0.866	0	0	0	64.93
1	0.25	0.25	1	0.25	0.25	0	0	0	62.16
0	0.74995	0.74995	0	0.74995	0.74995	0	0	0	61.05
0	0.433	-0.433	0	0.433	-0.433	0	0	0	65.82

El inverso $[X^T X]^{-1}$ denominado matriz de correlación y la matriz $[X^T Y]$ y $[B]$ respectivamente:

$[X^T X]^{-1}$						$[X^T Y]$	$B = X^T X^{-1} X^T Y$
0.3333	0	0	-0.3333	-0.3333	0	583.24	64.39
0	0.33347	0	0	0	0	10.17	3.39
0	0	0.3333	0	0	0	4.72	1.57
-0.3333	0	0	0.83333	0.16676	0	195.66	1.04
-0.3333	0	0	0.16676	0.83333	0	194.39	0.19
0	0	0	0		1.3334	-1.0	-1.33

El modelo matemático a escala codificada para el diseño hexagonal está definido por:

$$Y = 64.39 + 3.39X_1 + 1.57X_2 + 1.04X_1^2 + 0.19X_2^2 - 1.33X_1X_2$$

5.2.2.- TRANSFORMACION DE LA ECUACIÓN MATEMÁTICA A ESCALA NATURAL

El modelo matemático nos sirve para predecir los valores de la recuperación de cobre, sin embargo, es necesario que el modelo se exprese a escala natural, que nos servirá para graficar el modelo; para lo cual se debe calcular los coeficientes codificados del modelo con las ecuaciones (2.33 al 236):

N	Z₁	Z₂
(-)	60	70
(+)	110	120
Z ^o _J	85	95
ΔZ _J	25	25
ε	3.4	3.8

Término independiente (a₀) Ec. (2.33):

$$a_0 = 49.32$$

Términos lineales (a₁ y a₂) Ec. (2.34):

$$a_1 = 0.550$$

$$a_2 = 0.733$$

Términos cuadráticos (a₁² , a₂²) Ec. (2.35):

$$a_1^2 = 0.00170$$

$$a_2^2 = 0.00032$$

Término interacción (a₁a₂) Ec. (2.36).

$$a_1a_2 = - 0.0021$$

El modelo a escala natural o descodificado es:

$$Y = 49.32 + 0.056Z_1 + 0.185Z_2 + 0.0017 Z_1^2 + 0.00032 Z_2^2 - 0.0021Z_1Z_2$$

El modelo debe predecir el valor de Y (% recuperación de cobre); gráficamente se observa en las figuras 18 y 19 respectivamente.

5.2.3.- DETERMINACIÓN DE LA SIGNIFICANCIA DE LOS COEFICIENTES

Los elementos de la diagonal de la matriz son:

	C_{jj}
X_0	0.33333
X_1	0.33347
X_2	0.33333
X_1^2	0.83333
X_2^2	0.83333
X_1X_2	1.33341

Las respuestas en el centro del diseño son:

N	X_1	X_2	Z_1	Z_2	$Y_{(RESPUESTA)}$
7	0	0	85	95	64.13
8	0	0	85	95	64.88
9	0	0	85	95	64.17

Con las formulas definidas en (2.39) y (2.40), se obtiene:

$$\bar{Y}^o = 64.39$$

$$SS_E = 0.356$$

El grado de libertad para el error de pruebas experimentales es: 2 y luego por las Ec. (2.41) y (2.42) tenemos:

$$MS_E = 0.178$$

$$S_e = 0.420$$

Aplicando las formulas definidas por las ecuaciones (2.37 y 2.38) se obtiene la significancia de las variables como se muestra en el cuadro:

	S_e	b_j	$(C_j)^{1/2}$	S_{b_j}	t_j	Significancia
X_1	0.42	3.40	0.577	0.24	14.17	si
X_2	0.42	1.57	0.577	0.24	6.42	si
X_1^2	0.42	1.05	0.912	0.38	2.76	no
X_2^2	0.42	0.20	0.912	0.38	0.53	no
X_1X_2	0.42	-1.33	1.154	0.49	-2.71	no

Observando la tabla: X_1 y X_2 en el término lineal resultaron significativos; debido a que t_j es mayor que t_j de las tablas = 4.30 para 95 % y 2 grados de libertad.

5.2.4.- EVALUACION DEL MODELO MATEMATICO (TEST FISCHER)

El calculo de valores estimados de regresión mediante la formula matricial (2.48), se obtiene el siguiente cuadro:

X_0	X_1	X_2	X_1^2	X_2^2	X_1X_2	$b_j(B)$	$Y_{est}=[X][B]$
1	1	0	1	0	0	64.39	68.84
1	0.5	0.866	0.25	0.749956	0.433	3.39	67.29
1	-0.5	0.866	0.25	0.749956	-0.433	1.57	65.03
1	-1	0	1	0	0	1.04	62.04
1	-0.5	-0.866	0.25	0.749956	0.433	0.19	61.17
1	0.5	-0.866	0.25	0.749956	-0.433	-1.33	65.71
1	0	0	0	0	0		64.39
1	0	0	0	0	0		64.39
1	0	0	0	0	0		64.39

Los cálculos de los residuales obtenidos se muestra en el cuadro siguiente:

Y_{obs}	Y_{est}	$Y - Y_{est}$
68.71	68.84	-0.13
67.39	67.29	0.10
64.93	65.03	-0.10
62.16	62.04	0.12
61.05	61.17	-0.12
65.82	65.71	0.11
64.13	64.39	-0.26
64.88	64.39	0.49
64.17	64.39	-0.22

La suma de cuadrados del residual Ec. (2.43 al 2.47):

$$SS_R = 0.433$$

$$MS_R = 0.144$$

La suma de cuadrados de la falta del ajuste (Lack of fit) Ec. (2.45) son los siguientes:

$$SS_{FA} = 0.077$$

$$MS_{FA} = 0.077$$

La prueba de Tes – Fisher, esta definido como, Ec. (2.49):

$$F_{\text{modelo}} = 0.432$$

El valor F de Tablas para un nivel de significancia del 95 % y para 1 y 2 grados de libertad Ec. (2.50), se obtiene: $F_{(0.05; 1, 2)} = 18.51$

El F del modelo es menor que F de tablas; por lo tanto el modelo representa adecuadamente a los datos experimentales.

5.2.5.- TIPO DE GRAFICA QUE REPRESENTA LA ECUACIÓN ES DETERMINADO POR MÁXIMOS Y MÍNIMOS

Utilizando el modelo matemático a escala codificada para calcular las derivadas parciales; tenemos Ec. (2.51):

$$Y = 64.39 + 3.39X_1 + 1.57X_2 + 1.04 X_1^2 + 0.19 X_2^2 - 1.33X_1X_2$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} = 2.08$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} = 0.38$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 \partial X_2} = -1.33$$

Desarrollando la matriz Hessiana se obtiene las determinantes siguientes Ec. (2.51 y 2.53):

$$b_{11} = 2.08$$

$$b_{22} = -0.98$$

El signo de las determinantes es alternativo positivo (+) y negativo (-); esto indica que tiene un máximo en el rango investigado y que la forma de la superficie se asemeja a una elipse cóncavo hacia arriba.

5.2.6.- DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE LAS VARIABLES

Para hallar los valores de las variables independientes en la investigación X_1 (FeCl_3) y X_2 (NaCl) que maximice la respuesta ; es decir la recuperación de cobre (%); estos valores que corresponda a la cima de la superficie descrita por el modelo matemático:

$$Y = 64.39 + 3.39X_1 + 1.57X_2 + 1.04 X_1^2 + 0.19 X_2^2 - 1.33X_1X_2$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 3.39 + 2.08X_1 - 1.33X_2 = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 1.57 + 0.38X_2 - 1.33X_1 = 0$$

Resolviendo las ecuaciones de dos variables tenemos:

$$X_1 = 3.45$$

$$X_2 = 7.95$$

Estos son los valores óptimos en la escala codificada y podemos transformarlos a la escala natural descodificando estos resultados utilizando la Ec. (2.54) se obtiene lo siguiente:

$$Z_1 = 85 + 3.45 \times 25 = 169.75$$

$$Z_2 = 95 + 7.95 \times 25 = 293.75$$

Finalmente las condiciones optimas de las variables independientes controlables son:

$$\text{FeCl}_3 = 169.75 \text{ gr/lit}$$

$$\text{NaCl} = 293.75 \text{ gr/lit}$$

$$\text{NaNO}_3 = 40.00 \text{ gr/lit}$$

Reemplazando estos valores obtenidos en el modelo matemático codificado se obtiene la máxima recuperación de cobre que alcanzaría a un 76 %.

OPTIMIZACIÓN:

Optimize Response

Goal: maximize Cu

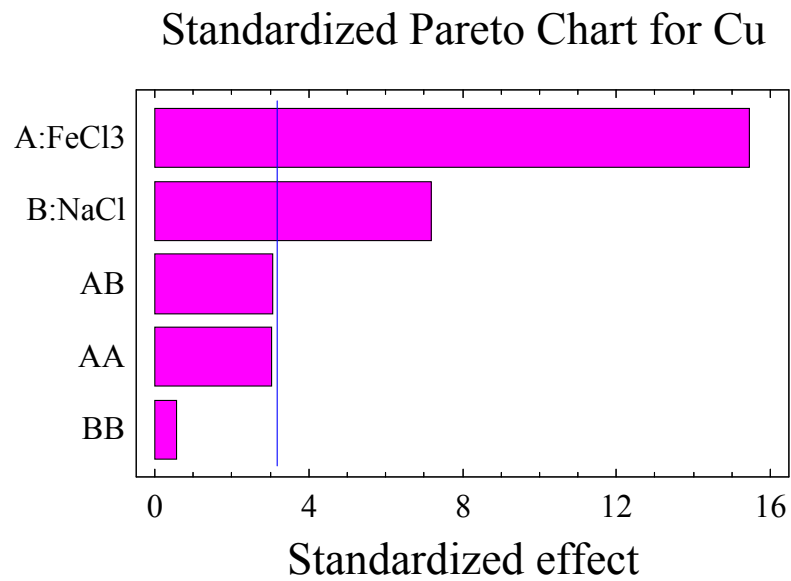
Optimum value = 69.1733

Factor	Low	High	Optimum
-----	-----	-----	-----
FeCl3	60.0	110.0	110.0
NaCl	73.4	116.7	116.7

Interpretación:

El proceso de lixiviación puede maximizarse hasta un 76 % de extracción de cobre, esto en el sistema cuadrático.

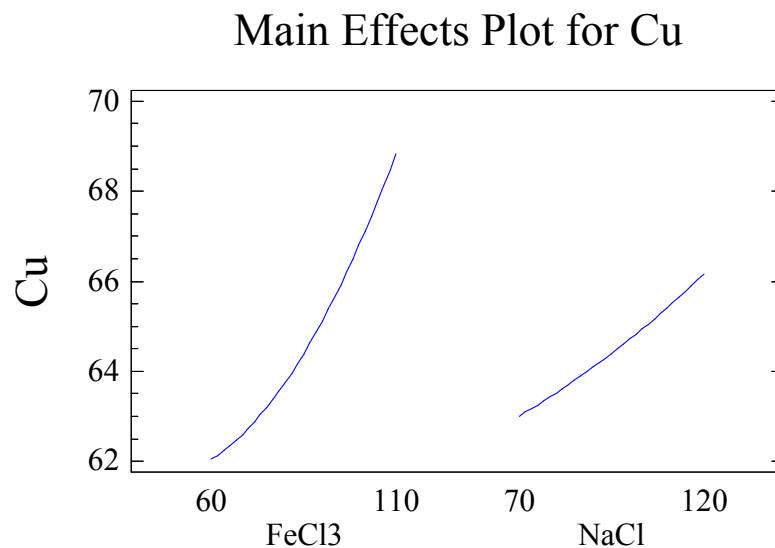
FIGURA 15: ANÁLISIS GRAFICO DE PARETO:



Interpretación:

El análisis de Pareto nos indica que los que tienen efectos significativos en el proceso de lixiviación son el cloruro férrico seguido del cloruro de sodio para una significancia del 95%

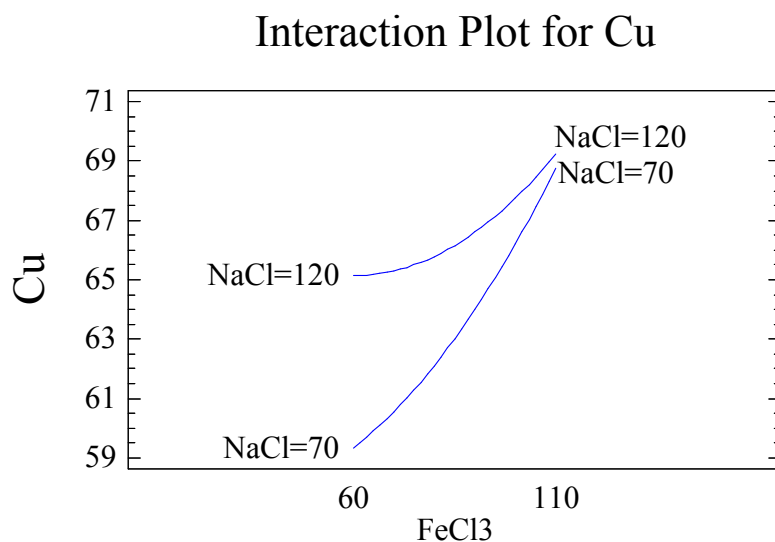
FIGURA 16: ANÁLISIS GRAFICO DE EFECTOS:



Interpretación:

Tal como se indicó en el análisis numérico, se comprueba de una manera gráfica que el que tiene mayor pendiente es el cloruro férrico, por lo que tiene mayor significancia en el proceso de lixiviación, seguido del cloruro de sodio.

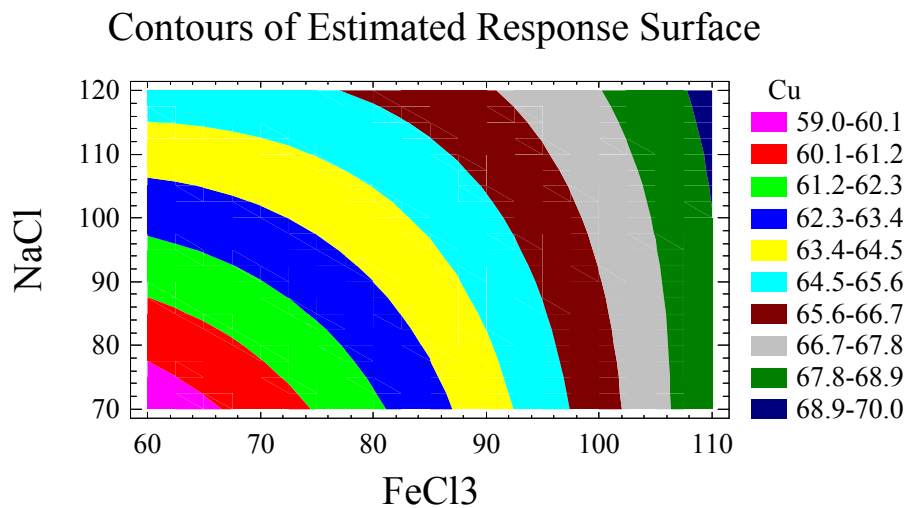
FIGURA 17: ANÁLISIS GRAFICO DE LAS INTERACCIONES:



Interpretación:

Dentro del nivel de trabajo la interacción entre el cloruro férrico – cloruro de sodio, es el que tiene efecto significativo, por lo que debe de controlarse dichos factores.

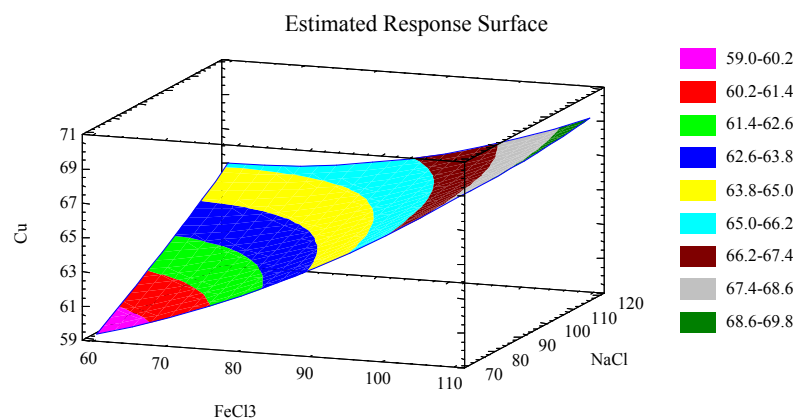
FIGURA 18: SUPERFICIE RESPUESTA NaCl – FeCl₃:



Interpretación:

Como se podrá notar en el grafico cuadrático, se nos proyecta un sistema de curvas y si notamos por los colores la máxima recuperación se logra con los niveles máximos llegando a lo programado con el sistema de optimización (76 % de extracción de cobre)

FIGURA 19: SUPERFICIE RESPUESTA EN EL ESPACIO FeCl_3 – NaCl



Interpretación:

Como se podrá notar en el grafico espacial de efecto cuadrático, notamos que nos proyecta un sistema de curvas y si notamos por los colores la máxima recuperación se logra con los niveles máximos llegando a lo programado con el sistema de optimización (76 % de extracción de cobre).

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

- Este estudio de investigación permite recuperar cobre a partir de un concentrado de sulfuro cobre, en las condiciones propuestas
- La velocidad de reacción de lixiviación en soluciones ácidas del concentrado de cobre es un sistema cuadrático en la reacción química, controlado por la difusión del ión férrico formado durante la reacción a través de una capa de azufre elemental formada durante la reacción.
- La extracción alcanza una recuperación 76 % de cobre en un periodo de 8 horas de reacción, con muestras de concentrados sulfurados con tamaños de partículas de 70% - 200 mallas.
- El modelo matemático a escala natural obtenido con el diseño factorial que se ha aplicado en la investigación de lixiviación de concentrado de cobre es:

$$Y = 27.803 - 2.060\text{FeCl}_3 + 2.39\text{NaCl} - 1.116\text{NaNO}_3 - 0.659\text{FeCl}_3 * \text{NaCl} + 1.35\text{FeCl}_3 * \text{NaNO}_3 + 0.353\text{NaCl} * \text{NaNO}_3 + 0.714\text{FeCl}_3 * \text{NaCl} * \text{NaNO}_3$$

- El modelo matemático a escala natural obtenido con el diseño rotatable hexagonal en la etapa de optimización es:

$$Y = 49.32 + 0.056\text{FeCl}_3 + 0.185\text{NaCl} + 0.017(\text{FeCl}_3)^2 + 0.00032(\text{NaCl})^2 + 0.0021\text{FeCl}_3 * \text{NaCl}$$

- Las cantidades óptimas de reactivos obtenidas mediante el modelo empírico para el FeCl_3 y NaCl son 169.75 gr/lit , 293.75 y 40 gr/lit respectivamente.

- Estas ecuaciones empíricas nos permite establecer que el parámetro principal de la lixiviación en un ambiente ácido oxidante clorurante es el cloruro férrico (Z_1), seguido del cloruro sodio (Z_2) que tiene influencia en este proceso y la interacción entre ellos es muy pequeña.

6.2. RECOMENDACIONES

- En la caracterización mineralógica del concentrado se recomienda efectuar un análisis más profundo en el reconocimiento y tipificación de especies que perturban el proceso de lixiviación, tales como las gangas, arcillas que aportan finos, coloides e impurezas que consumen ácidos y agentes oxidantes.
- Se debe realizar un análisis mineralógico de los residuos generados en la lixiviación para evaluar el comportamiento de las diferentes especies presentes y realizar ajustes para el mejoramiento del proceso.
- Se recomienda realizar un diseño para eliminar todo el cloruro ferroso y otras impurezas para continuar con el siguiente proceso.
- En el pretratamiento (curado) se recomienda el uso de la dosis de ácido sulfúrico sea calculado de modo que favorezca la cinética y se minimice su consumo.
- Los parámetros cuya importancia han sido optimizados por medio de los diseños experimentales, tienen una base sólida, para posteriores investigaciones de otros concentrados de características similares.
- Realizar pruebas metalúrgicas de comprobación con las condiciones óptimas mencionadas en la conclusión.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Wells, J.- Consideraciones importantes en el diseño de plantas de lixiviación de minerales de cobre, extracción por solventes y electrodeposición, Minería 227
- 2.- Dutrizac, J.E. y Chen, T.T. Mineralogical characterization of leach residues of a pyrite Zn –Pb – Cu –Ag concentrate, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 26, Nº 3, 1987.
- 3.- Lorosch, J. y otros.- Optimización del proceso químico de lixiviación en pilas.- Impulso Minero Nº 5 año 1, 1992.
- 4.- Calzado, L:E. Y Ponciano, J.E..- Estudio del comportamiento a la lixiviación de un mineral marginal sulfurado de cobre conteniendo plata.- Dpto. Investigaciones Centromin Perú SA.
- 5.- Navarro, P. Y Cornely B..- Mecanismos de disolución de calcopirita en medio oxidante.- XXII Convención ingenieros de Minas del Perú.- Arequipa 1995.
- 6.- Bonelli, A.J. Optimización del proceso de lixiviación por agitación en plantas hidrometalúrgicas.- XXII Convención Ingenieros de Minas del Perú.- Arequipa 1995.
- 7.- Jodra, L.G. y otros.- Determinación de Ecuaciones Cinéticas de reacciones simples con ordenador digital Parte I.- Ingeniería Química, Enero 1980.
- 8.- Costa Novella, E. Y otros.- Algunos modelos para la determinación experimental de coeficientes de transferencia de materia.- Sistemas Sólido líquido.- Ingeniería química Enero 1980.
- 9.- Valderrama, J.O. y Ponce, C. .- Modelación de propiedades termodinámicas y de transporte.- Ingeniería Química, Junio 1994.

- 10.-** Dutrizac, J.E. y Chen, T.T. The leaching of galena in Ferric sulfate media.- Metalurgical and Materials Transactions B vol 26 B, April 1995.
- 11.-** Andrade, H. y otros.- Univ. Industrial Santander- Colombia.- Modelamiento y simulación de un circuito de flotación de minerales mediante dinámica de sistemas.- Impulso Minero N° 10 Año 3, 1995.
- 12.-** Alguacil, F. J. .- La extracción con disolventes aplicada a la hidrometalurgia del cobre.- I parte.- Reactivos específicos del cobre.- Revista Metalúrgica Madrid 23 (3) 1987.
- 13.-** AMER, S. .- Aplicaciones de la extracción con disolventes a la hidrometalurgia.- XI Parte.- Metales preciosos (II).- Revista Metalúrgica CENIM Vol 19 1983 N° 3.
- 14.-** AMER, S. .- Aplicaciones de la extracción con disolventes a la hidrometalurgia.- XI parte.- Metales preciosos (I).- Revista metalúrgica CENIM Vol 19 1983 N° 2.
- 15.-** Rizo Patron, B.P.- La eficiencia en la concentración de minerales.- Minería 218.
- 16.-** Domic Esteban M.- Proceso de lixiviación TL: Descripción, análisis de resultados industriales y perspectivas futuras.- Minerales, Vol. 38, N° 162, Abril-Mayo- Junio 1983.
- 17.-** E.Yuri S.- Lixiviación química de sulfuros de cobre en mantos blancos.- Minerales, vol. 51 N° 216; Octubre- Nov.- Dic. 1996.
- 18.-** Olivares O. M., Olea S. A. Schtein Sch. Werner.- Nuevo enfoque de pruebas metalúrgicas de lixiviación de cobre.- Minerales, Vol 54 N° 225; Enero-Febrero 1999.
- 19.-** Garcia G. Carlos.- Lixiviación de sulfuros en compañía Minera Saldivar, Minerales, Vol. 55 N° 233; Mayo-Junio 2000.

20.- Ugarte A. Guillermo.- Estado del arte en lixiviación de sulfuros de cobre.- Minerales Vol. 47, N° 199; Julio-Agosto-Setiembre 1992.

21.- F.D.Pooley.- Desarrollos en Bio-metalurgia para el procesamiento de minerales.- Minería, 229.

22.- Meter Rizo Patron Boyle.- La eficiencia en la concertación de minerales, Minería 218.

23.- Lars Gidhagen.- Emisiones industriales a la atmósfera y sus efectos sobre la calidad de aire, Minería 305.

24.- Franciszek Letowski,- Leaching/flotation processing of complex sulphide ores.- CIM Bulletin, Vol. 80, N° 906, October 1987.

25.- Flett D.S. .- Chloride Hydrometallurgy for complex sulphide: a Review; CIM Bulletin ,Vol 95, Oct. 2002.

26.- R. Padilla, P. Zambrano and M.C. Ruiz.- Leaching of sulfidized chalcopyrite with $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{O}_2$; Metallurgical and Materials Transactions B, Vol 34 B, April 2003.

27.- Ornellas t. Jorge.- La lixiviación como parte de la concentración de minerales.- Geomimet, N° 224.- Marzo –Abril 2000.

28.- Valdes Ma. Del Carmen y Parga José R.- Modelación cinética de la extracción de cobre de un mineral oxidado; Geomimet, N° 232, Julio Agosto 2001.

29.- Fernández Ramón.- Algunas consideraciones económicas para el beneficio de minerales por el proceso de lixiviación en terreros.- Geomimet, N° 170, Marzo Abril 1991.

30.- Paredes D. Harold.- La lixiviación de chalcopirita con sulfato férrico.- IV conversatorio de minería a cielo abierto.- 21-26 Set. 1981.- Arequipa - Perú.

31.- Jorge Francisco Javier Mariategui Cáceres.- Lixiviación de concentrados polimetálicos con solución de cloruro férrico y cloruro de sodio.- Boletín, Sociedad Química del Perú, Vol. 49 N° 4.- 1983.

32.- David Dreisinger.- New developments in hydrometallurgical treatment of copper concentrates.- E & MJ.- May 2004.

33.- Palacios C. Severo.- Ingeniería de lixiviación.- Concytec; 1993.

34.- Ayala Mina Jorge, Pardo Mercado Richard.- Optimización por diseños experimentales con aplicación en ingeniería.- Concytec 1995.

35.- Douglas C. Montgomery.- Diseño y Análisis de experimentos.- Editorial iberoamericana 1991.

36.- Cochran William G., Cox Gertrude M.- Diseños experimentales.- Editorial Trillas, 2001.

37.- Logan S.R.- Fundamentos de cinética química.-Addison Wesley iberoamericana, Madrid , 2000.

38.- Haung D.H.H., TwidwelD.L.G., Miller D.J.D. .- Hidrometalurgia; traducción Chia Aquije Luis M. y Juan F. .- Editorial San Marcos- 1986.

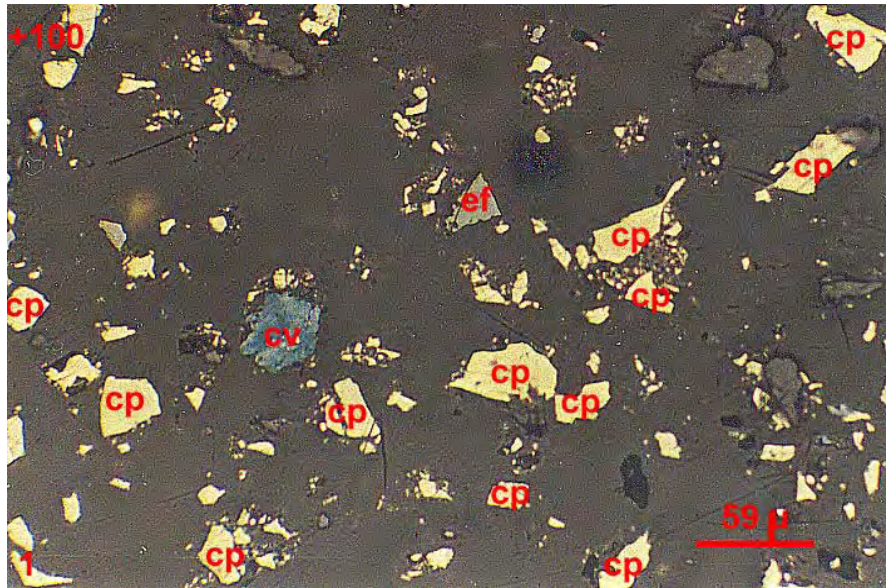
39.- Aramburú Rojas Vidal Sixto.- Modelo de la preparación en concentrados de oro piritico, para la optimización del proceso de cianuración “ utilizando el programa estadístico Statgraphic plus”. 2003.

- 40.-** Castellan Gilbert W..- Fisicoquímica.- Fondo educativo interamericano SA. 2001.
- 41.-** Laidler Keith J., Meiser John H..- Fisicoquímica.- Compañía editorial continental.- 2003.
- 42.-** Kennedy John B., Neville Alam M..- Estadística para ciencias e ingeniería.- Harla, Harper & Row Latinoamericana.- 1982.
- 43.-** Octave Levenspiel.- Ingeniería de las reacciones químicas.- Editorial Reverté SA, 2001.
- 44.-** Morral F.R., Jimeno E., Molera P. .- Metalurgia General.- Editorial Reverté SA.- 1982.
- 45.-** Scout Folger H. Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas.- Pearson Education, 2001.
- 46.-** Huang Francis F..- Ingeniería termodinámica; Fundamentos y aplicaciones.- Cia. Editorial Continental 2001.
- 47.-** Treybal Robert E..- Operaciones de Transferencia de masa.- 2da. Edición McGraw Hill, 2000.
- 48.-** Mc Cabe Warren L., Smith Julian C, y Harriott Meter.- Operaciones unitarias en ingeniería Química.- McGraw Hill.- 1998.
- 49.-** Coimbra Carneiro María F..- Lixiviação da calcopirita com cloreto férrico e cloreto de sódio.
- 50.-** Pourbaix Marcel.- Atlas of Electrometallurgical.- Equilibria in Aqueous Solutions.- 2da. Edición.- 1974.

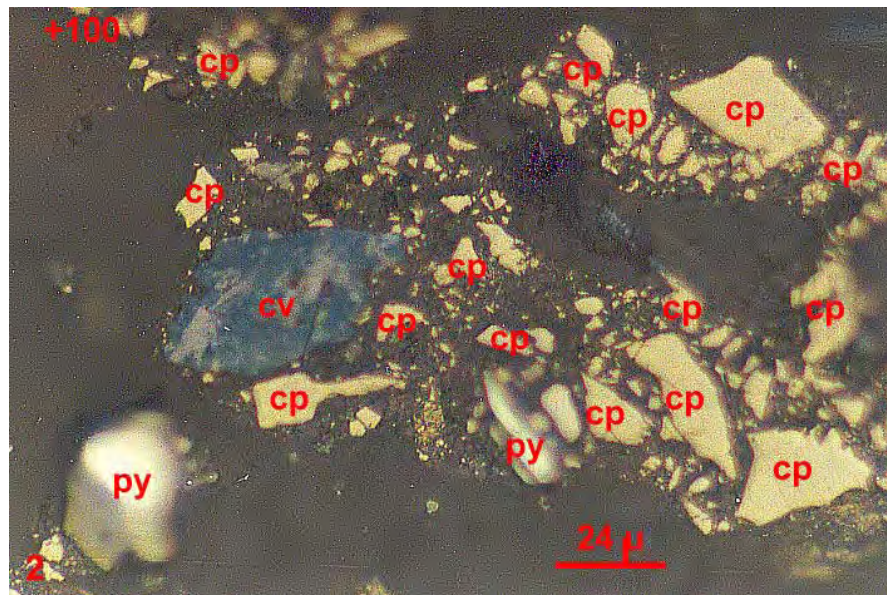
51.-Quiroz Núñez Ivan.- Ingeniería Metalúrgica – Operaciones unitarias en procesamiento de minerales .- 1986

52.- Kelly Errol G., Spottiswood David J.- Introducción al Procesamiento de Minerales.- Editorial Limusa SA.- 1990.

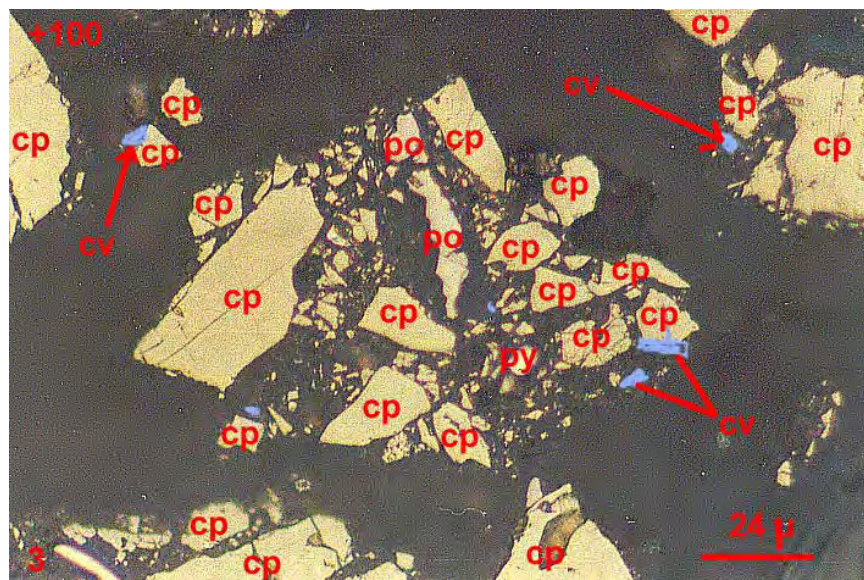
ANEXO I



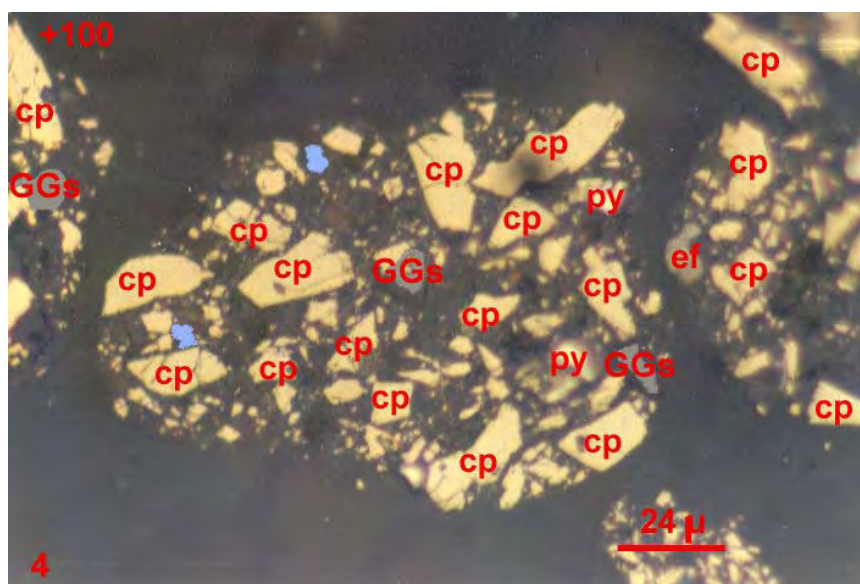
Fot. 1. Partículas libres de calcopirita (cp), esfalerita (ef) y covelita (cv). Muestra: +100. Magnificación: 200X.



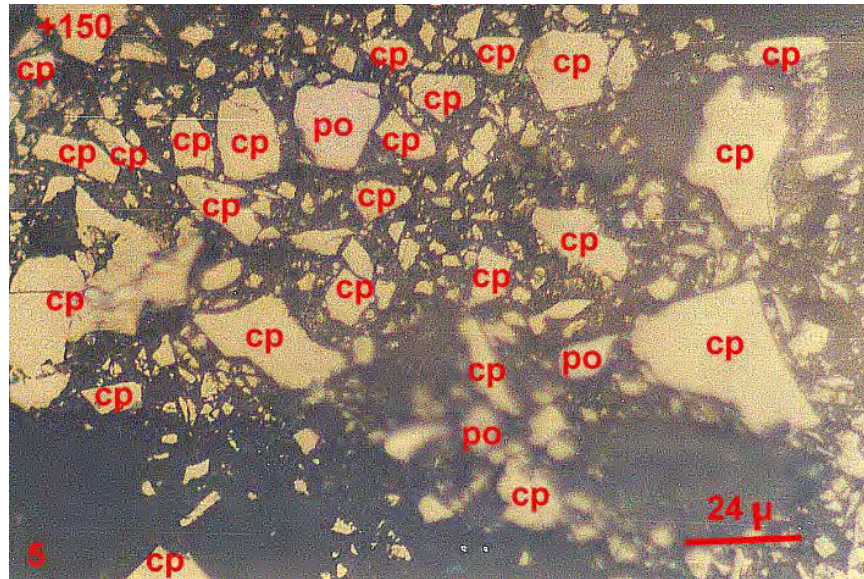
Fot. 2. Partículas libres de calcopirita (cp), Pirita (py) y covelita (cv). Muestra: +100. Magnificación: 500X.



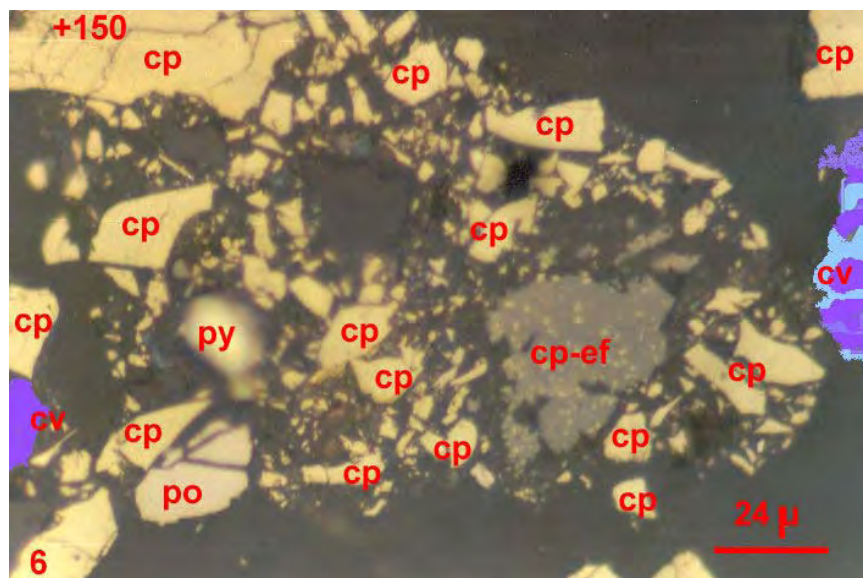
Fot. 3. Partículas libres de calcopirita (cp), pirrotita (po) y partículas entrelazadas de calcopirita (cp) con la covellita (cv). Muestra: +100. Magnificación: 500X.



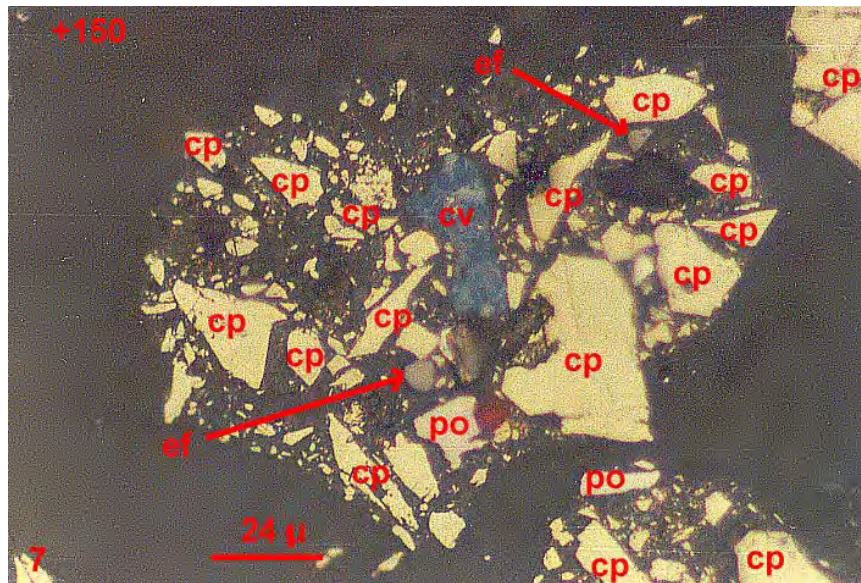
Fot. 4. Partículas libres de calcopirita (cp), covellita (cv), esfalerita (ef) y gangas (GGs). Muestra: +100. Magnificación: 500x.



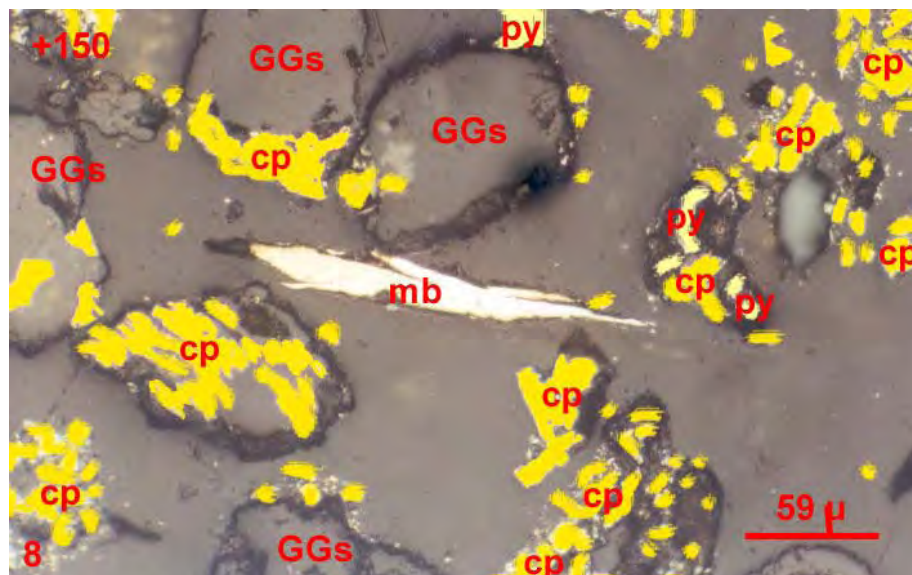
Fot. 5. Partículas libres de calcopirita (cp) y pirrotita (po). Muestra: +150.
Magnificación: 500X.



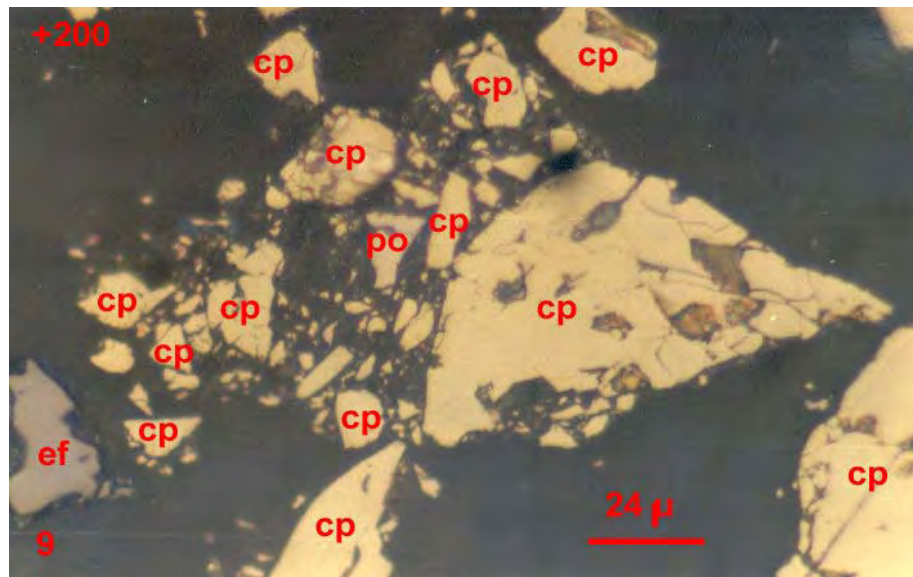
Fot. 6. Partículas libres de calcopirita (cp), pirita (py), pirrotita (po) y covelita (cv).
Partícula entrelazada de calcopirita con la esfalerita (cp+ef). Muestra: +150.
Magnificación: 500X



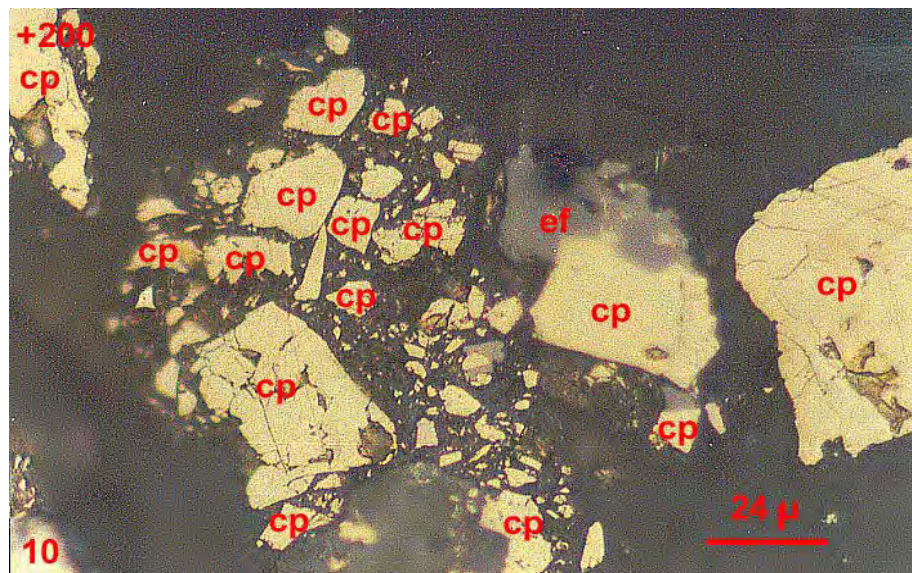
Fot. 7. Partículas libres de calcopirita (cp), esfalerita (ef), pirrotita (po) y covelita (cv).
Muestra: +150. Magnificación: 500X



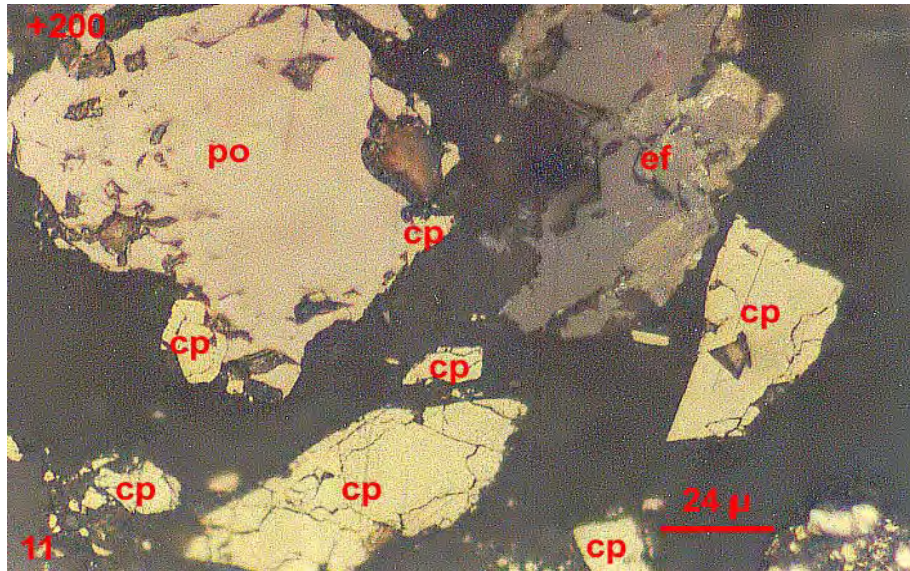
Fot. 8. Partículas libres de calcopirita (cp), molibdenita (mb), gangas (GGs) y partículas entrelazadas de calcopirita (cp) con la ganga (GGs). Muestra: +150. Magnificación: 500X.



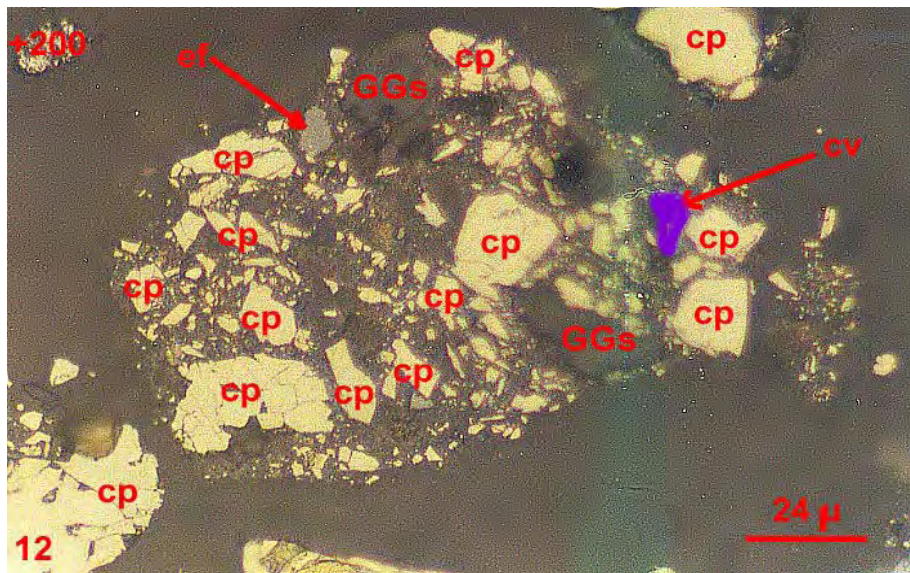
Fot. 9. Partículas libres de calcopirita (cp) y esfalerita (ef). Muestra: +200. Magnificación: 500X.



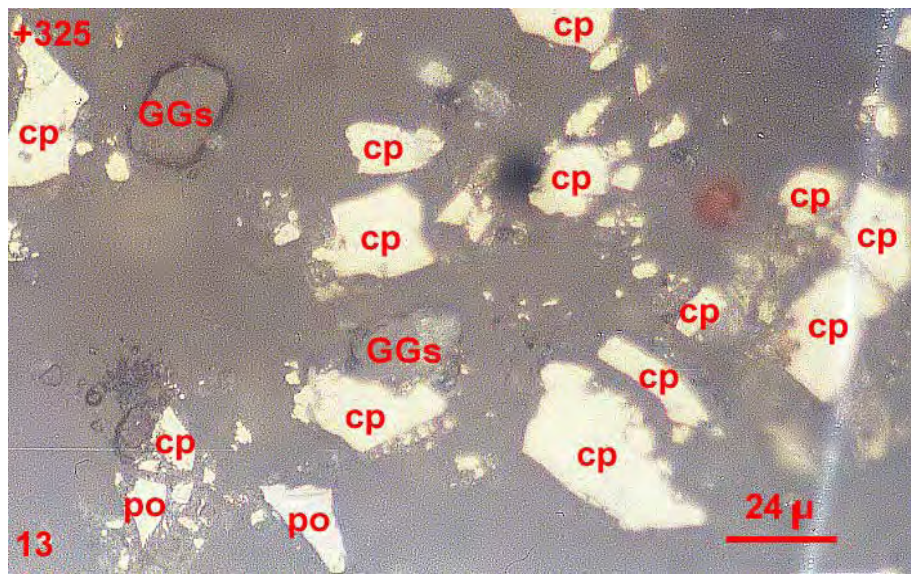
Fot. 10. Partículas libres de calcopirita (cp) y partícula entrelazada de calcopirita (cp) con la esfalerita (ef). Muestra: +200. Magnificación: 500X.



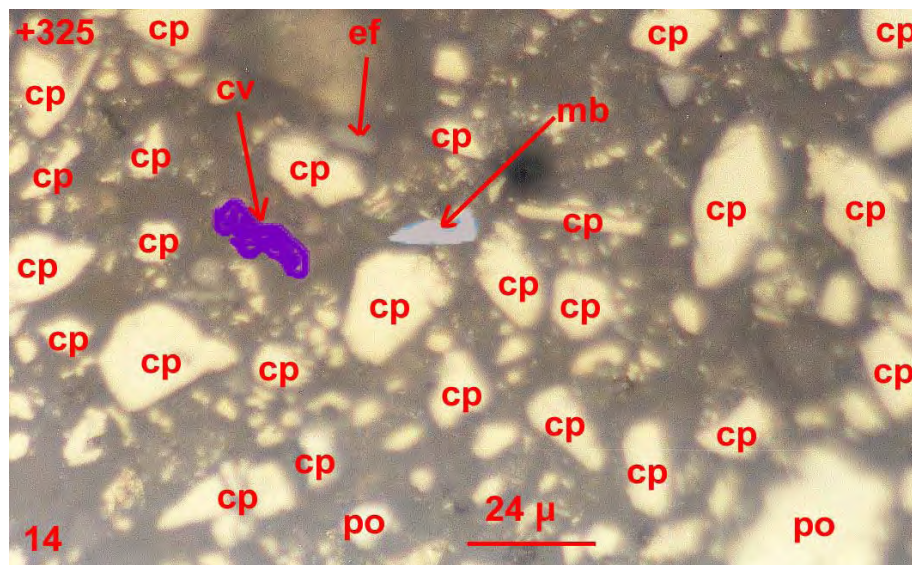
Fot. 11. Partículas libres de calcopirita (cp) y esfalerita (ef). Partícula entrelazada de calcopirita (cp) con la pirrotita (po). Muestra: +200. Magnificación: 500X.



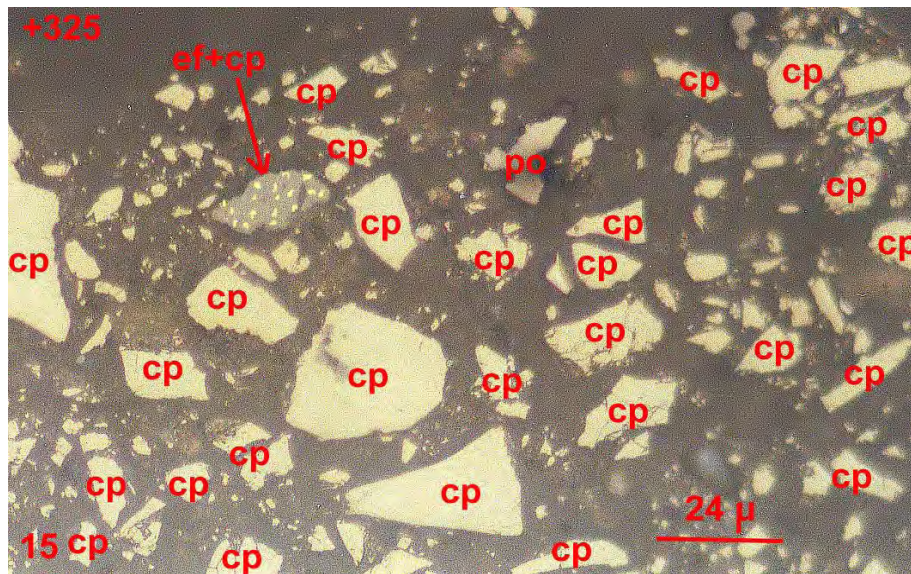
Fot. 12. Partículas libres de calcopirita (cp), esfalerita (ef), gangas (GGs) y covelita (cv). Muestra: 200X. Magnificación: 500X.



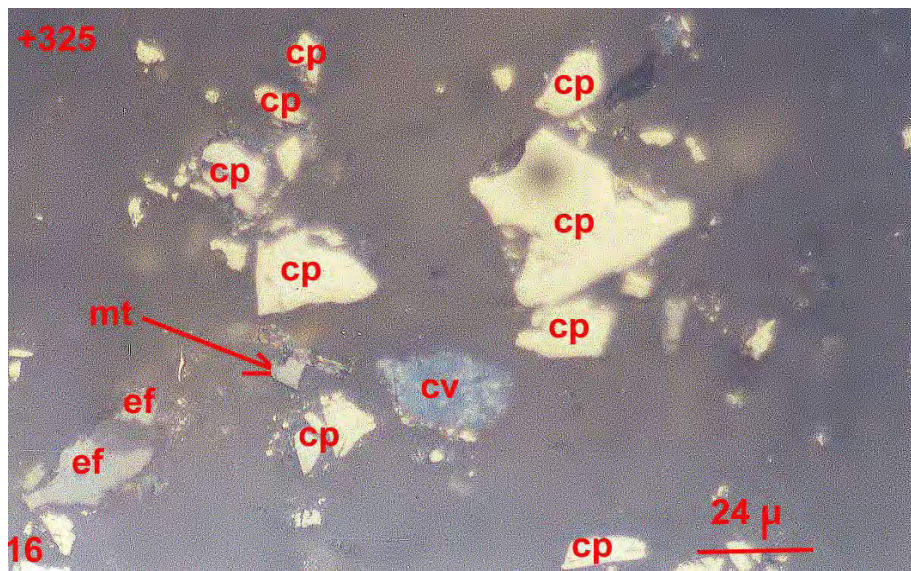
Fot. 13. Partículas libres de calcopirita (cp), gangas (GGs) y pirrotita (po). Partícula entrelazada de la calcopirita (cp) con la ganga (GGs). Muestra: +325. Magnificación: 500X.



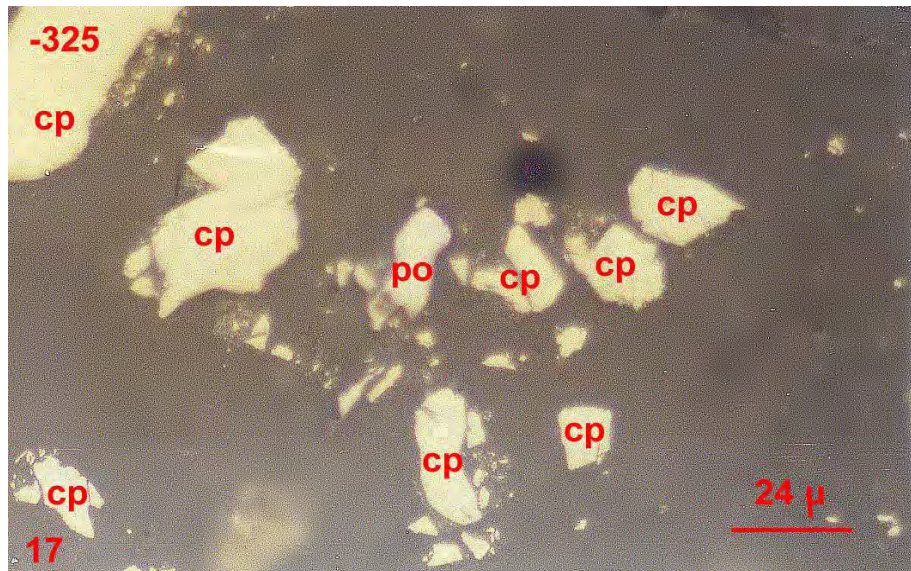
Fot. 14. Partículas libres de calcopirita (cp), pirrotita (po), covelita (cv), esfalerita (ef) y molibdenita (mb). Muestra: +325. Magnificación: 500X.



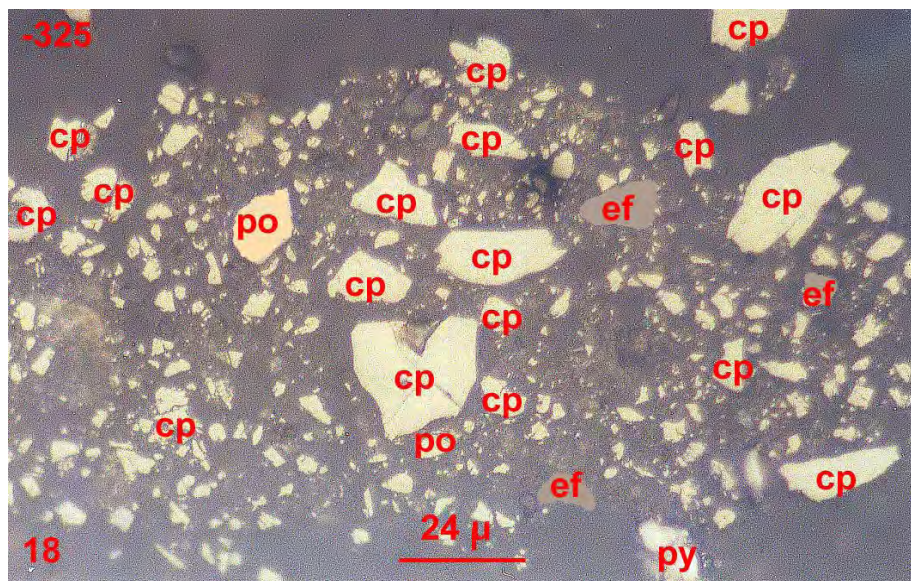
Fot. 15. Partículas libres de calcopirita (cp), pirrotita (po) y partícula entrelazada de calcopirita con la esfalerita (ef+cp). Muestra: +325. Magnificación: 500X.



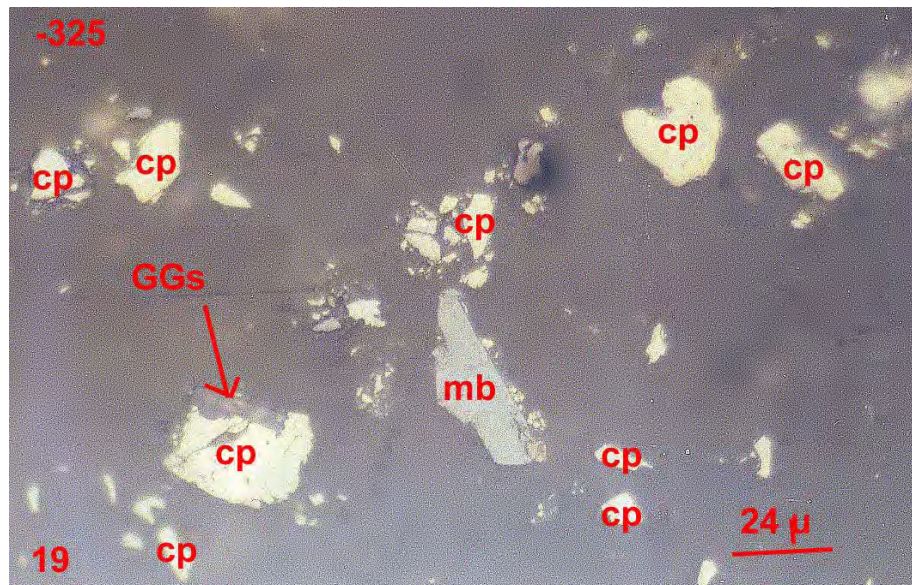
Fot. 16. Partículas libres de calcopirita (cp), esfalerita (ef) y covelita (cv). Muestra: 325. Magnificación: 500X.



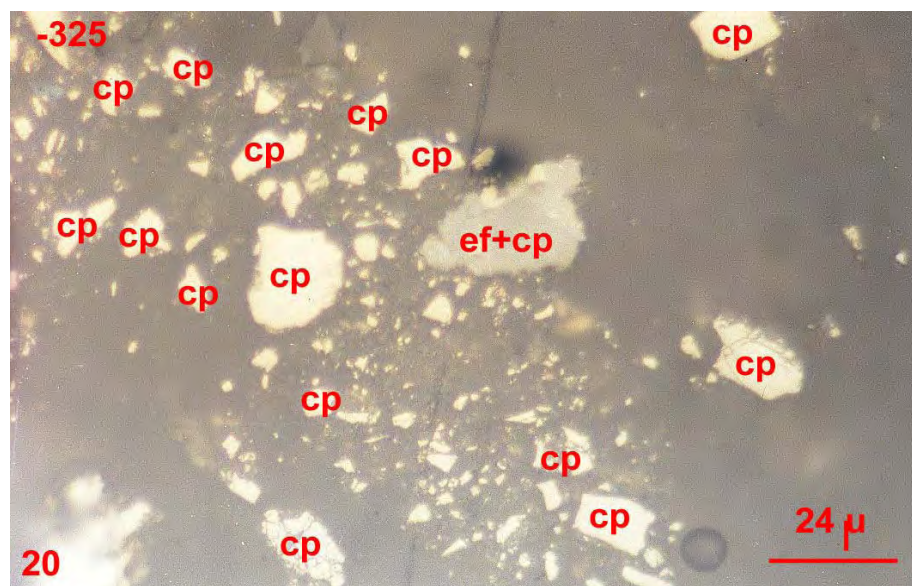
Fot. 17. Partículas libres de calcopirita (cp) y pirrotita (po). Muestra: -325. Magnificación: 500X.



Fot. 18. Partículas libres de calcopirita (cp), esfalerita (ef) y pirrotita (po). Muestra: -325. Magnificación: 500X.



Fot. 19. Partículas libres de calcopirita (cp) y molibdenita (mb). Muestra: -325. Magnificación: 500X.



Fot. 20. Partículas libres de calcopirita (cp) y partícula entrelazada de calcopirita con la esfalerita (ef+cp). Muestra: -325. Magnificación: 500X.

ANEXO II

ANÁLISIS MICROSCÓPICO DE UNA MUESTRA DE CONCENTRADO DE COBRE SOBRE 5 BRIQUETAS PULIDAS

La muestra fue analizada mediante el microscopio óptico Leitz Modelo Ortholux POL BK II, de luz polarizada transmitida – reflejada, para la cual previamente se tamizó la muestra, en las siguientes mallas: +100, +150, +200, +325 y –325. Sobre cada una de las muestras tamizadas se han confeccionado las respectivas briquetas pulidas, en la que sobre cada una de las briquetas se han hecho los respectivos análisis, habiéndose determinado en primera instancia los componentes mineralógicos, luego se han hecho los respectivos análisis modales, esto fue con la finalidad de determinar sus respectivos grados de liberación de cada uno de los minerales que han intervenido en el análisis y con esto determinar el comportamiento de ellos metalúrgicamente.

A continuación se hace un resumen detallado de todo el análisis efectuado.

MINERALES DETERMINADOS

Minerales de cobre:

Los minerales de cobre que se han determinado en la muestra son los siguientes: calcopirita, covelita, calcocita y bornita.

Minerales de Zinc

El mineral de zinc que fue determinado en la muestra es la esfalerita, la que, posiblemente, corresponda a la esfalerita con contenido de hierro de 4 á 8% de Fe dentro de su estructura atómica, es decir, reemplazando a los iones de zinc.

Minerales de Plomo

Los minerales que pertenecen a este grupo y que fueron determinados son la galena y la cerusita.

Minerales de Molibdeno

El mineral de molibdeno determinado es la molibdenita.

Minerales de Hierro

Los minerales de hierro que fueron determinados son la pirita, pirrotita, magnetita y goethita.

Minerales Auríferos

El mineral aurífero determinado es el oro.

Otros Minerales

En este grupo están considerados las gangas, las cuales están integradas por los silicatos (cuarzo y feldespatos) y los carbonatos (calcita, etc).

ANÁLISIS MODAL

En este rubro se ha considerado el conteo realizado sobre cada una de las briquetas, para lo cual, previamente se ha tenido que ajustar el campo de análisis mediante un enrejado, con un espaciamiento de conteo de 2 mm de distancia entre cada campo de observación, a continuación se da el número de partículas contadas en cada una de las briquetas:

	MALLA +100	MALLA +150	MALLA +200	MALLA +325	MALLA -325
N° DE PART.	1305	4735	2610	3590	3160

MINERALES QUE HAN INTERVENIDO EN EL ANÁLISIS MODAL

A continuación se dan los minerales que han intervenido en el análisis modal, es decir aquellos minerales que han intervenido en el conteo realizado en cada una de las briquetas, ya que los minerales que no han intervenido en el conteo, se encuentran en el orden de trazas, es decir, en escasa cantidad.

MINERALES	MALLA +100	MALLA +150	MALLA +200	MALLA +325	MALLA -325
Calcopirita	X	X	X	X	X
Covelita	X	X	X	X	X
Esfalerita	X	X	X	X	X
Molibdenita	X	X	X	-	-
Pirita	X	X	X	X	X
Pirrotita	X	X	X	X	X
Goethita	X	-	-	-	X
Gangas (*)	X	X	X	X	X

VOLUMEN Y GRADO DE LIBERACIÓN PORCENTUAL DE LOS MINERALES QUE HAN INTERVENIDO EN EL ANÁLISIS MODAL

En el siguiente cuadro se proporcionan los volúmenes y los grados de liberación porcentuales de los minerales que han intervenido en el análisis modal, los cuales se han resumido de cada uno de los cuadros Nos. 1 de cada briketa analizada, y son:

MINERALES	MALLA +100		MALLA +150		MALLA +200		MALLA +325		MALLA -325	
	V%	GL%	V%	GL%	V%	GL%	V%	GL%	V%	GL%
Calcopirita	85,69	96,49	88,80	96,56	88,45	97,47	84,83	99,33	89,43	99,26
Covelita	1,43	69,52	0,88	60,24	0,57	66,67	1,17	71,43	1,22	90,91
Esfalerita	1,46	52,63	1,14	64,81	1,05	18,18	1,52	73,39	0,84	37,74
Molibdenita	0,08	100,00	0,01	0,00	2,68	100,00	-	-	-	-
Pirita	3,39	92,55	0,99	95,74	1,28	89,55	3,06	100,00	1,74	100,00
Pirrotita	1,00	100,00	0,84	100,00	4,02	100,00	5,99	100,00	2,47	96,15
Goethita	0,07	0,00	-	-	-	-	-	-	0,16	100,00
Gangas (*)	6,89	72,30	7,34	63,31	1,93	0,00	3,43	89,43	4,15	87,79

(*).- Las gangas están constituidas mayormente por los silicatos y los carbonatos.

INTERPRETACIÓN DE LOS GRADOS DE LIBERACIÓN PARA CADA MINERAL QUE HA INTERVENIDO EN EL ANÁLISIS MODAL

MALLA +100

La Calcopirita ocupa el 85,69% del volumen total de la muestra, de este volumen el 96,49% se halla libre, mientras que el 14,31% restante se encuentra aún entrelazada, siendo la explicación de su no liberación total, los tipos de entrelazamientos en los cuales están involucradas este mineral, tal como se puede apreciar en la tabla No. 2, donde están expresadas porcentualmente.

Como ejemplo se tiene la siguiente explicación para este mineral, la calcopirita está entrelazada con la covelita (cp-cv) mostrando entrelazamiento de tipo 2al, con un porcentaje de 1,20 y su posibilidad de liberación completa es de muy difícil a imposible. La calcopirita está entrelazada con la esfalerita (cp-ef) mostrando entrelazamientos de

tipo 1aII con, 2,41% y con posibilidad de liberación completa, fácil; 1aIV con 1,20% posibilidad de liberación completa, fácil; 1dII con 1,20% posibilidad de liberación completa, imposible; 1eII con 3,61%, posibilidad de liberación completa, muy difícil a imposible. La calcopirita con la pirita (cp-py) muestra enlace de tipo 1aI con 2,41%, posibilidad de liberación completa, fácil; 1bII con 9,64%, posibilidad de liberación completa, moderadamente fácil. La calcopirita está entrelazada con las gangas (cp-GGs) mostrando entrelazamiento de tipos 1aI con 1,20%, posibilidad de liberación completa, fácil; 1aII con 4,82%, posibilidad de liberación completa, fácil; 1bII con 4,82%, posibilidad de liberación completa, moderadamente fácil; 3dII con 1,20%, posibilidad de liberación completa, imposible. La calcopirita está entrelazada con la covelita y la esfalerita (cp-cv-ef) mostrando entrelazamiento de tipo 1bII con 1,20%, posibilidad de liberación, moderadamente fácil. La calcopirita está entrelazada con la covelita y gangas (cp-cv-GGs) mostrando enlace de tipos 1bII con 12,05%, posibilidad de liberación completa, moderadamente fácil; 3dII con 24,10%, posibilidad de liberación completa, imposible. La calcopirita está entrelazada con la esfalerita y gangas (cp-ef-GGs) mostrando enlace de tipo 1bII con 12,05%, posibilidad de liberación completa, moderadamente fácil. La calcopirita está entrelazada con la pirita y gangas (cp-py-GGs) mostrando enlaces de tipo 1bII con 3,61%, posibilidad de liberación completa, moderadamente fácil; 3dII con 9,64%, posibilidad de liberación completa, imposible.

Del mismo modo se realizará, las interpretaciones para los otros minerales, ya sea de esta malla, así como para los minerales de las otras mallas, de tal manera se podrá apreciar, donde está la problemática de la no liberación total de los minerales analizados.

Mediante este análisis se podrá conocer el porcentaje de cada uno de los minerales y mediante un desdoblamiento estequiométrico se podrá llegar a conocer el porcentaje de cada uno de los elementos integrantes en cada uno de los minerales, esto para poder diferenciarlos del análisis químico, debido a que en este método tan sólo nos da el porcentaje total de cada elemento que interviene en la muestra, sin decirnos que porcentaje es el que procede de cada uno de ellos; por ejemplo, tenemos el hierro, este

elemento se halla como parte integrante de la calcopirita, esfalerita, pirita, pirrotita y goethita; consecuentemente, en el análisis químico nos dará solamente el total del hierro, pero no nos dice cuanto procede de cada uno de estos minerales. Ahora, utilizando este análisis, podremos calcular, la procedencia del hierro de cada uno de esos minerales.

MALLA + 150

La calcopirita ocupa 88.80 % del volumen total de la muestra, de este volumen el 96.56 % se halla libre, mientras que el 11.20 % restante se encuentra entrelazado, siendo la explicación de su no liberación total, los tipos de entrelazamiento en los cuales están involucradas este material, tal como se puede apreciar en la tabla 2, donde están expresadas porcentualmente.

Ejemplo se tiene la explicación siguiente para este material, la calcopirita esta entrelazada con la covelita (cp-cv) mostrando entrelazamiento de tipo 2aII, con un porcentaje de 1.61 y su posibilidad de liberación completa es de muy difícil a imposible; 3dII con un 3.23 % posibilidad de liberación imposible.

La calcopirita esta entrelazada con la esfalerita (cp-ef) mostrando entrelazamiento de tipo 1aI con 1.61 % y con posibilidad de liberación completa de fácil; 1dII con 15 % posibilidad de liberación completa de imposible; 1eII con 1.61 % posibilidad de liberación completa de muy difícil a imposible.

La calcopirita esta entrelazada con la molibdenita (cp-mb) mostrando entrelazamiento de tipo 1aIV con 1.61 % y su posibilidad de liberación completa de fácil.

La calcopirita esta entrelazada con la pirita (cp-py) mostrando entrelazamiento de tipo 1aII con 1.61 % y con posibilidad de liberación completa de fácil; 1bIV con 1.61 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil.

La calcopirita esta entrelazada con las gangas (cp-GGs) mostrando entrelazamiento de tipo 1aI con 11.29 % y con posibilidad de liberación completa fácil; 1aII con 6.45 % y con posibilidad de liberación completa de fácil; 1aIV con 1.61 % y su posibilidad de liberación completa de fácil; 1bII con 20.97 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil; 1bIV con 11.29 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil; 1dII con 3.23 % y posibilidad de liberación completa de imposible; de tipo 3aI con 1.61 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil a difícil; 3dII con 16.13 % y su liberación completa como imposible.

La calcopirita esta entrelazada con la covelita y gangas (cp-cv-GGs) mostrando tipos de enlace, 1bIV con 1.61 % y su posibilidad de liberación de moderadamente fácil; 3dII con 4.84 % y su posibilidad de liberación completa de imposible.

La calcopirita esta entrelazada con la esfalerita y gangas (cp-ef-GGs), mostrando tipos de enlace de 1bII con 1.61 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil.

La calcopirita esta entrelazada con la pirita y gangas (cp-py-GGs) mostrando el tipo 3dII con 1.61 % y su posibilidad de liberación completa de imposible.

MALLA + 200

La calcopirita ocúpale 88.45 % del volumen total de la muestra, de este volumen el 97.47 se halla libre, mientras que el 11.55 restante se encuentra entrelazado, siendo la explicación de su no liberación total, los tipos de entrelazamiento en los cuales estan involucradas este mineral, tal como se puede apreciar en la tabla 2 donde se expresan en porcentaje.

La calcopirita esta entrelazada con la covelita (cp-cv) mostrando entrelazamiento de tipo 1aI con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de fácil; 2aII con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de muy difícil a imposible; 3dII con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de imposible.

La calcopirita esta entrelazada con la esfalerita (cp-ef) mostrando entrelazamiento de tipo 1bII con 7,14 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil; 1dI con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de imposible; 1dII con 10.71 % y su posibilidad de liberación completa de imposible.

La calcopirita esta entrelazada con la pirita (cp-py) mostrando entrelazamiento de 1bII con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil; 1bIV con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil.

La calcopirita esta entrelazada con la gangas (cp-GGs) mostrando entrelazamiento de tipo 1aI con 7.14 % y su posibilidad de liberación completa de fácil; 1aII con 14.29 % y su posibilidad de liberación completa de fácil; 1bII con 17.86 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil; 1bIV con 7.14 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil; 1eI con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de muy difícil a imposible.

La calcopirita esta entrelazada con la covelita y gangas (cp-cv-GGs) mostrando entrelazamiento de tipo 1bII con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil.

La calcopirita esta entrelazada con la esfalerita y gangas (cp-ef-GGs) mostrando entrelazamiento de tipo 1bII con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil; 1bIV con 3.57 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil.

MALLA +325

La calcopirita ocupa el 84.83 % del volumen total de la muestra, de este volumen el 99.33 % se halla libre, mientras que el 15.17 % restante se encuentra entrelazado, siendo la explicación de su no liberación total, los tipos de entrelazamiento en los cuales estan involucradas este mineral, tal como se aprecia en la tabla 2, en el cual estan expresadas en porcentaje.

La calcopirita esta entrelazada con la covelita (cp-cv) mostrando entrelazamiento de tipo 1aI con 8.33 % y su posibilidad de liberación completa de fácil; 2bII con 8.33 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil; 3dII con 16.67 % y su posibilidad de liberación completa de imposible.

La calcopirita esta entrelazada con la esfalerita (cp-ef) mostrando entrelazamiento de tipo 1aII con 16.67 % y su posibilidad de liberación completa de fácil; 1dII con 16.67 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil.

La calcopirita esta entrelazada con la esfalerita y con gangas (cp-ef-GGs) mostrando entrelazamiento de tipo 1bIN con 8.33 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil.

MALLA – 325

La calcopirita ocupa el 89.43 % del volumen total de la muestra, de este volumen el 99.26 % se halla libre, mientras que el 10.57 % restante se encuentra entrelazado, siendo la explicación de su no liberación total, los tipos de entrelazamiento en los cuales estan involucradas este mineral, tal como se aprecia en la tabla 2, expresada porcentualmente.

La calcopirita esta entrelazada con la covelita (cp-cv) mostrando entrelazamiento de tipo 2aI con 8.33 % y su posibilidad de liberación completa de muy difícil a imposible; 2aII con 8.33 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente difícil.

La calcopirita esta entrelazada con la esfalerita (cp-ef) mostrando entrelazamiento de tipo 1bII con 8.33 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente facil; 1dII con 25 % y su posibilidad de liberación completa de imposible.

La calcopirita esta entrelazada con la pirrotita (cp-Po) mostrando entrelazamiento de tipo 1aII con 8.33 % y su posibilidad de liberación completa de fácil.

La calcopirita esta entrelazada con la ganga (cp-GGs) mostrando entrelazamiento de tipo 1aI con 8.33 % y su posibilidad de liberación completa de fácil; 1aII con 25 % y su posibilidad de liberación completa de fácil; 1bII con 8.33 % y su posibilidad de liberación completa de moderadamente fácil.

TABLA DE RESUMEN DE CONTENIDO DE COBRE EN EL MINERAL

MINERAL	MALLA	MALLA	MALLA	MALLA	MALLA
	+100	+150	+200	+325	-325
	V%	V%	V%	V%	V%
Calcopirita	29.63	30.71	30.59	29.34	30.93
Covelita	0.95	0.58	0.38	0.78	0.81
TOTAL	30.58	31.29	30.97	30.12	31.74

TABLA DE RESUMEN DE CONTENIDO DE HIERRO EN EL MINERAL

MINERAL	MALLA	MALLA	MALLA	MALLA	MALLA
	+100	+150	+200	+325	-325
	V%	V%	V%	V%	V%
Calcopirita	26.07	27.03	26.93	25.83	27.23
Pirita	1.58	0.46	0.60	1.43	0.81
Pirrotita	0.64	0.53	2.56	3.81	1.57
Goethita	0.04	-	-	-	0.10
TOTAL	28.33	28.02	30.09	31.07	29.71

Caso de la calcopirita (CuFeS₂)

Cu		63,50
Fe		55,90
S ₂ =	32,06 x 2 =	64,12
Peso molecular del CuFeS ₂		183,62

Se tiene un volumen de 85,69% de calcopirita, en la malla +100, en ese volumen se quiere saber qué porcentaje de Fe hay, por lo tanto, se procederá del siguiente modo:

$$\frac{183,62}{55,9} = \frac{85,69}{Fe}$$

$$Fe = 26,07\%$$

Para la pirita (FeS₂)

Fe		55,90
S ₂ =	32,06 x 2 =	64,12
Peso molecular de la FeS ₂		120,02

Se tiene un volumen de 3,39% de pirita, en la malla +100, en ese volumen se quiere saber qué porcentaje de Fe hay, por tanto, se procederá del modo siguiente:

$$\frac{120,02}{55,9} = \frac{3,39}{Fe}$$

$$Fe = 1,58\%$$

Así se harán para todos los otros minerales, caso de la pirrotita, goethita, etc.

Muestra: **SOSIMO +100**

Símbolos : N = Número de partículas libres y entrelazadas contabilizadas.
 %V = Volumen porcentual de las partículas libres y entrelazadas.

TABLA N°2

**TIPOS GEOMETRICOS DE ENTRELAZAMIENTOS DE LOS MINERALES
Y SUS POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA**

Muestra No. : **SOSIMO +100**

MINERALES ENTRELAZADOS	TIPO ENTR.	NUM. PART.	DIST. PORC.	POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA
cp-cv	2al	1	1,20	Muy difícil a imposible
cp-ef	1all	2	2,41	Fácil
	1aIV	1	1,20	Fácil
	1dll	1	1,20	Imposible
	1ell	3	3,61	Muy difícil a imposible
cp-py	1al	2	2,41	Fácil
	1bll	8	9,64	Moderadamente fácil
cp-GGs	1al	1	1,20	Fácil
	1all	4	4,82	Fácil
	1bll	4	4,82	Moderadamente fácil
	3dll	1	1,20	Imposible
cv-gt	2bl	1	1,20	Moderadamente difícil
ef-GGs	1all	1	1,20	Fácil
	1bll	1	1,20	Moderadamente fácil
cp-cv-ef	1bll	1	1,20	Moderadamente fácil
cp-cv-GGs	1bll	10	12,05	Moderadamente fácil
	3dll	20	24,10	Imposible
cp-ef-GGs	1bll	10	12,05	Moderadamente fácil
cp-pyGGs	1bll	3	3,61	Moderadamente fácil
	3dll	8	9,64	Imposible
T O T A L		83	100,00	

VOLUMENES Y GRADOS DE LIBERACION DE LOS MINERALES OBSERVADOS

Muestra: **SOSIMO +150**

MINERALES			CALCOPIRITA		COVELITA		ESFALERITA		MOLIBDENITA		PIRITA		PIRROTITA		GANGAS	
			N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V
Total de Partículas Libres	4425,0		4060		25		35		0		45		40		220	
% Volumen Partículas libres	93,45		85,74		0,53		0,74		0,00		0,95		0,84		4,65	
TOT.PARTICULAS ENTRELAZADAS	NUMERO PARTICUL.	VOLUMEN PORCENTUAL	CALCOPIRITA		COVELITA		ESFALERITA		MOLIBDENITA		PIRITA		PIRROTITA		GANGAS	
			N	% V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V
cp-cv	15	0,32	4,50	0,10	10,50	0,22										
cp-ef	25	0,53	7,00	0,15			18,00	0,38								
cp-mb	5	0,11	4,50	0,10					0,50	0,01						
cp-py	10	0,21	8,50	0,18							1,50	0,03				
cp-GGs	225	4,75	106,50	2,25											118,50	2,50
cp-cv-GGs	20	0,42	13,00	0,27	3,00	0,06									4,00	0,08
cp-ef-GGs	5	0,11	0,50	0,01			1,00	0,02							3,50	0,07
cv-py-GGs	5	0,11			3,00	0,06					0,50	0,01			1,50	0,03
TOTAL ENTREL.	310	6,55	144,50	3,05	16,50	0,35	19,00	0,40	0,50	0,01	2,00	0,04	-	-	127,50	2,69
TOT.LIB+ENLZ	4735	100,00	4204,50		41,50		54,00		0,50		47,00		40,00		347,50	
TOT.VOL.PORCENTUAL		100,00		88,80		0,88		1,14		0,01		0,99		0,84		7,34
GRADOS DE LIB.PORCENTUAL			96,56		60,24		64,81		0,00		95,74		100,00		63,31	
<p>Símbolos : N = Número de partículas libres y entrelazadas contabilizadas.</p> <p>%V = Volumen porcentual de las partículas libres y entrelazadas.</p>																

TABLA N°2

TIPOS GEOMETRICOS DE ENTRELAZAMIENTOS DE LOS MINERALES
Y SUS POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA

Muestra No. : **SOSIMO +150**

MINERALES ENTRELAZADOS	TIPO ENTR.	NUM. PART.	DIST. PORC.	POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA
cp-cv	2aII	5	1,61	Muy difícil a imposible
	3dII	10	3,23	Imposible
cp-ef	1aI	5	1,61	Fácil
	1dII	15	4,84	Imposible
	1eII	5	1,61	Muy difícil a imposible
cp-mb	1aIV	5	1,61	Fácil
cp-py	1aII	5	1,61	Fácil
	1bIV	5	1,61	Moderadamente fácil
cp-GGs	1aI	35	11,29	Fácil
	1aII	20	6,45	Fácil
	1aIV	5	1,61	Fácil
	1bII	65	20,97	Moderadamente fácil
	1bIV	35	11,29	Moderadamente fácil
	1dII	10	3,23	Imposible
	3aI	5	1,61	Moderadamente fácil a difícil
	3dII	50	16,13	Imposible
	1bIV	5	1,61	Moderadamente fácil
	3dII	15	4,84	Imposible
cp-ef-GGs	1bII	5	1,61	Moderadamente fácil
cv-py-GGs	3dII	5	1,61	Imposible
TOTAL		310	100,00	

TABLA No. 1
VOLUMENES Y GRADOS DE LIBERACION DE LOS MINERALES OBSERVADOS

Muestra: **SOSIMO +200**

MINERALES			CALCOPIRITA		COVELITA		ESFALERITA		MOLIBDENITA		PIRITA		PIRROTITA		GANGAS	
			N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V
Total de Partículas Libres	2470,0		2250		10		5		70		30		105			
% Volumen Partículas libres	94,64		86,21		0,38		0,19		2,68		1,15		4,02		0,00	
TOT.PARTICULAS ENTRELAZADAS	NUMERO PARTICUL.	VOLUMEN PORCENTUAL	CALCOPIRITA		COVELITA		ESFALERITA		MOLIBDENITA		PIRITA		PIRROTITA		GANGAS	
			N	% V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V
cp-cv	15	0,57	10,50	0,40	4,50	0,17										
cp-ef	30	1,15	11,00	0,42			19,00	0,73								
cp-py	10	0,38	6,50	0,25							3,50	0,13				
cp-GGs	70	2,68	22,50	0,86											47,50	1,82
cp-cv-GGs	5	0,19	3,50	0,13	0,50	0,02									1,00	0,04
cp-ef-GGs	10	0,38	4,50	0,17			3,50	0,13							2,00	0,08
TOTAL ENTREL.	140	5,36	58,50	2,24	5,00	0,19	22,50	0,86	-	-	3,50	0,13	-	-	50,50	1,93
TOT.LIB+ENLZ	2610	100,00	2308,50		15,00		27,50		70,00		33,50		105,00		50,50	
TOT.VOL.PORCENTUAL		100,00		88,45		0,57		1,05		2,68		1,28		4,02		1,93
GRADOS DE LIB.PORCENTUAL			97,47		66,67		18,18		100,00		89,55		100,00		0,00	

Símbolos : N = Número de partículas libres y entrelazadas contabilizadas.
 %V = Volumen porcentual de las partículas libres y entrelazadas.

TABLA N°2

TIPOS GEOMETRICOS DE ENTRELAZAMIENTOS DE LOS MINERALES
Y SUS POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA

Muestra No. : **SOSIMO +200**

MINERALES ENTRELAZADOS	TIPO ENTR.	NUM. PART.	DIST. PORC.	POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA
cp-cv	1al	5	3,57	Fácil
	2all	5	3,57	Muy difícil a imposible
	3dll	5	3,57	Imposible
cp-ef	1bll	10	7,14	Moderadamente fácil
	1dl	5	3,57	Imposible
	1dll	15	10,71	Imposible
cp-py	1bll	5	3,57	Moderadamente fácil
	1blV	5	3,57	Moderadamente fácil
cp-GGs	1al	10	7,14	Fácil
	1all	20	14,29	Fácil
	1bll	25	17,86	Moderadamente fácil
	1blV	10	7,14	Moderadamente fácil
	1el	5	3,57	Muy difícil a imposible
cp-cv-GGs	1bll	5	3,57	Moderadamente fácil
cp-ef-GGs	1bll	5	3,57	Moderadamente fácil
	1blV	5	3,57	Moderadamente fácil
TOTAL		140	100,00	

TABLA No. 1
VOLUMENES Y GRADOS DE LIBERACION DE LOS MINERALES OBSERVADOS

Muestra: **SOSIMO +325**

MINERALES			CALCOPIRITA		COVELITA		ESFALERITA		PIRITA		PIRROTITA		GANGAS	
			N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V
Total de Partículas Libres	3530,0		3025		30		40		110		215		110	
% Volumen Partículas libres	98,33		84,26		0,84		1,11		3,06		5,99		3,06	
TOT.PARTICULAS ENTRELAZADAS	NUMERO PARTICUL.	VOLUMEN PORCENTUAL	CALCOPIRITA		COVELITA		ESFALERITA		PIRITA		PIRROTITA		GANGAS	
			N	% V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V
cp-cv	20	0,56	8,00	0,22	12,00	0,33								
cp-ef	20	0,56	7,50	0,21			12,50	0,35						
cp-GGs	15	0,42	4,00	0,11									11,00	0,31
co-ef-GGs	5	0,14	1,00	0,03			2,00	0,06					2,00	0,06
TOTAL ENTREL.	60	1,67	20,50	0,57	12,00	0,33	14,50	0,40	-	-	-	-	13,00	0,36
TOT.LIB+ENLZ	3590	100,00	3045,50		42,00		54,50		110,00		215,00		123,00	
TOT.VOL.PORCENTUAL		100,00		84,83		1,17		1,52		3,06		5,99		3,43
GRADOS DE LIB.PORCENTUAL			99,33		71,43		73,39		100,00		100,00		89,43	

Símbolos : N = Número de partículas libres y entrelazadas contabilizadas.
 %V = Volumen porcentual de las partículas libres y entrelazadas.

TABLA N°2

TIPOS GEOMETRICOS DE ENTRELAZAMIENTOS DE LOS MINERALES
Y SUS POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA

Muestra No. : **SOSIMO +325**

MINERALES ENTRELAZADOS	TIPO ENTR.	NUM. PART.	DIST. PORC.	POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA
cp-cv	1aI	5	8,33	Fácil
	2bII	5	8,33	Moderadamente difícil
	3dII	10	16,67	Imposible
cp-ef	1aII	10	16,67	Fácil
	1dII	10	16,67	Imposible
cp-GGs	1aIV	5	8,33	Fácil
	1bII	10	16,67	Moderadamente fácil
cp-ef-GGs	1bIV	5	8,33	Moderadamente fácil
TOTAL		60	100,00	

TABLA No. 1

VOLUMENES Y GRADOS DE LIBERACION DE LOS MINERALES OBSERVADOS

Muestra: **SOSIMO -325**

MINERALES			CALCOPIRITA		COVELITA		ESFALERITA		PIRITA		PIRROTITA		GOETHITA		GANGAS	
			N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V
Total de Partículas Libres	3100,0		2805		35		10		55		75		5		115	
% Volumen Partículas libres	98,10		88,77		1,11		0,32		1,74		2,37		0,16		3,64	
TOT.PARTICULAS ENTRELAZADAS	NUMERO PARTICUL.	VOLUMEN PORCENTUAL	CALCOPIRITA		COVELITA		ESFALERITA		PIRITA		PIRROTITA		GOETHITA		GANGAS	
			N	% V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V	N	%V
cp-cv	10	0,32	6,50	0,21	3,50	0,11										
cp-ef	20	0,63	3,50	0,11			16,50	0,52								
cp-po	5	0,16	2,00	0,06							3,00	0,09				
cp-GGs	25	0,79	9,00	0,28											16,00	0,51
TOTAL ENTREL.	60	1,90	21,00	0,66	3,50	0,11	16,50	0,52	-	-	3,00	0,09	-	-	16,00	0,51
TOT.LIB+ENLZ	3160	100,00	2826,00		38,50		26,50		55,00		78,00		5,00		131,00	
TOT.VOL.PORCENTUAL		100,00		89,43		1,22		0,84		1,74		2,47		0,16		4,15
GRADOS DE LIB.PORCENTUAL			99,26		90,91		37,74		100,00		96,15		100,00		87,79	

Símbolos : N = Número de partículas libres y entrelazadas contabilizadas.
 %V = Volumen porcentual de las partículas libres y entrelazadas.

TABLA N°2

TIPOS GEOMETRICOS DE ENTRELAZAMIENTOS DE LOS MINERALES
Y SUS POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA

Muestra No. : **SOSIMO -325**

MINERALES ENTRELAZADOS	TIPO ENTR.	NUM. PART.	DIST. PORC.	POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA
cp-cv	2al	5	8,33	Muy difícil a imposible
	2bII	5	8,33	Moderadamente difícil
cp-ef	1bII	5	8,33	Moderadamente fácil
	1dII	15	25,00	Imposible
cp-po	1aII	5	8,33	Fácil
cp-GGs	1aI	5	8,33	Fácil
	1aII	15	25,00	Fácil
	1bII	5	8,33	Moderadamente fácil
TOTAL		60	100,00	

ANEXO III

TIPOS GEOMETRICOS DE INTERCRECIMIENTOS ENTRE MINERALES

POSIBILIDADES DE LIBERACION COMPLETA

MALLAS < 150

	I	II	III	IV	LIBERACION		I	II	III	IV	LIBERACION
1a SIMPLE					FACIL	2d COLOFORME					MUY DIFICIL A IMPOSIBLE
1b AMEBOIDE					MODERADAMENTE FACIL	3a SANDWICH					MODERADAMENTE FACIL A DIFICIL
1c GRAFICO					IMPOSIBLE	3b ESTRATIFICADO					IMPOSIBLE
1d DISEMINADO					IMPOSIBLE	3c RETICULAR					IMPOSIBLE
1e INCLUSION					MUY DIFICIL A IMPOSIBLE	3d VETADO					MUY DIFICIL A IMPOSIBLE
2a CORONA					MUY DIFICIL A IMPOSIBLE	4a BORDE COMPUESTO					MUY DIFICIL
2b SUB-CORONA					MUY DIFICIL	4b COMPENETRACION					MODERADAMENTE DIFICIL
2c CONCENTRICO					MUY DIFICIL A IMPOSIBLE	4c INTERSTICIAL					MUY DIFICIL A IMPOSIBLE

ANEXO IV



DIRECCION DE LABORATORIOS
LABORATORIO DE RAYOS "X"

REPORTE N° 166- 2006-LRX

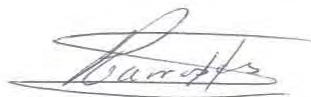
ORDEN DE TRABAJO : N° 538/2006
SOLICITADO POR : Sosimo Fernandez Salinas
N° DE MUESTRAS : 01
FECHA : Lima 13 de Diciembre de 2006

Para el análisis, se utilizo tubo de Cu en un difractómetro SHIMADZU modelo XRD-6000, con energía de 40 Kv, 30 mA

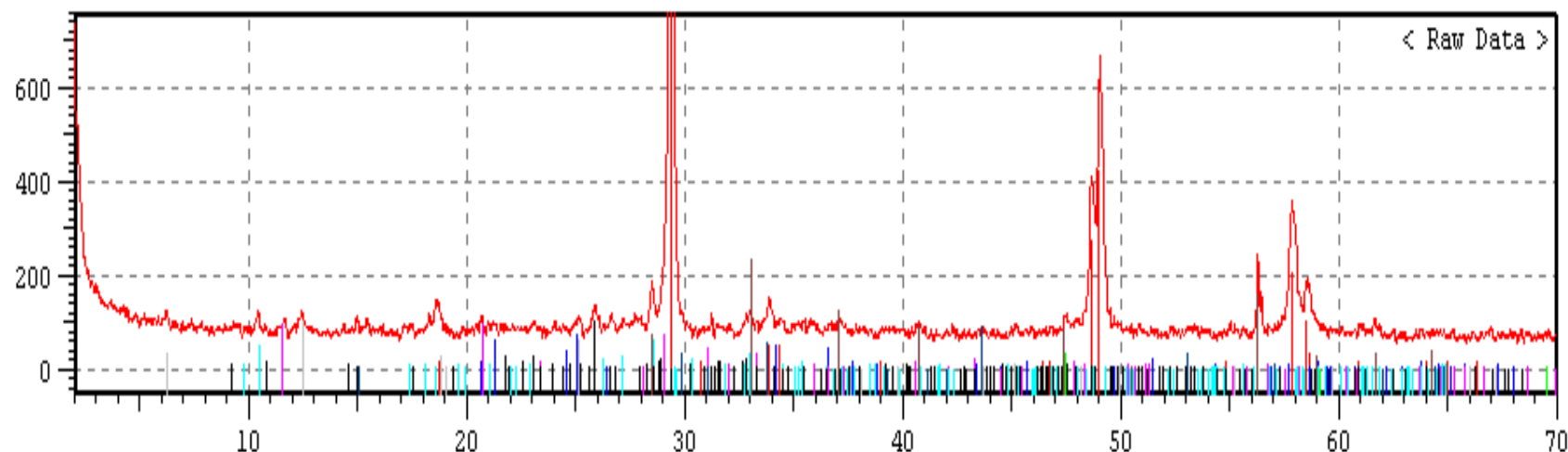
RESULTADOS DEL ANALISIS :

N°	MINERAL	FORMULA	%
MUESTRA SIN CODIGO			
01	Calcopirita	CuFeS_2	87.06
02	Esfalerita	ZnS	3.26
03	Pirita	FeS	2.40
04	Jamesonita	$\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$	1.80
05	Clorita	$(\text{Mg, Al})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	1.46
06	Actinolita	$\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	1.37
07	Zinkosita	ZnSO_4	1.28
08	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.03
09	Pirrotita	FeS	0.34




Espec. PALERMO CARRASCO G.
Labs. de Rayos X y Anál. Multielemental
INGEMMET

[GroupName] ORD EXT-2006 [DataName] N° 538-06 SCODIGO -ana [Date/Time] 12-11-06 05:39:00



No	Card	Chemical Formula	Chemical Name	Mineral Name
1	37-0471	CuFeS ₂	Copper Iron Sulfide	Chalcopyrite
2	5-0566	ZnS	Zinc Sulfide	Sphalerite
3	8-0491	ZnSO ₄	Zinc Sulfate	Zinkosite
4	29-0701	(Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (Iron Magnesium Aluminum Si	Clinochlore-1\IT
5	33-0311	CaSO ₄ .2H ₂ O	Calcium Sulfate Hydrate	Gypsum
6	41-1366	Ca ₂ (Mg,Fe+2) ₅ Si ₈ O ₂₂ (Calcium Magnesium Iron Sil	Actinolite
7	42-1391	FePb ₄ Sb ₆ Si ₁₄	Iron Lead Antimony Sulfide	Jamesonite
8	42-1340	FeS ₂	Iron Sulfide	Pyrite
9	29-0726	Fe _{1-x} S	Iron Sulfide	Pyrrhotite-1\ITT

ANEXO IV

Tabla Nº 14

DISTRIBUCIÓN F PARA EL NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 99% ($\alpha = 0.01$)

		<u>GRADOS DE LIBERTAD DEL NUMERADOR</u>												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
GRADOS DE LIBERTAD DEL DENOMINADOR	1	4052.4	4999.5	5403.3	5624.6	5763.7	5859.0	5928.3	5981.6	6022.5	6055.8	6106.3	6157.3	6208.7
	2	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36	99.37	99.39	99.40	99.42	99.43	99.45
	3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.34	27.23	27.05	26.87	26.69
	4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.55	14.37	14.20	14.02
	5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16	10.05	9.89	9.72	9.55
	6	13.74	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72	7.56	7.40
	7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47	6.31	6.16
	8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67	5.52	5.36
	9	10.56	8.05	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11	4.96	4.81
	10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71	4.56	4.41
	11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.25	4.10
	12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.01	3.86
	13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.82	3.66
	14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.70	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.66	3.51
	15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67	3.52	3.37
	16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.41	3.26
	17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.31	3.16
	18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.23	3.08
	19	1.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.15	3.00
	20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.09	2.94
	21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.03	2.88
	22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	2.98	2.83
	23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.93	2.78
	24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.89	2.74
	25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.86	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.85	2.70
	26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	2.96	2.82	2.66
	27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.93	2.78	2.63
	28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.90	2.75	2.60
	29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.50	3.33	3.20	3.09	3.00	2.87	2.73	2.57
	30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84	2.70	2.55
	40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.52	2.37
	60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.35	2.20
	120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34	2.19	2.03
		6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18	2.04	1.88

Tabla Nº 15

: TABLAS DE DISTRIBUCION DE NIVELES DE SIGNIFICANCIA DE FISHER Y T student
DISTRIBUCION F PARA EL NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 95 % (0.05)

f2	f1	GRADOS DE LIBERTAD VERTICAL												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
GRADOS DE LIBERTAD HORIZONTAL	1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	243.90	245.95	248.02
	2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.25	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45
	3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66
	4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80
	5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56
	6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87
	7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44
	8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15
	9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94
	10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77
	11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65
	12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54
	13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46
	14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39
	15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33
	16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28
	17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23
	18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19
	19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16
	20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12
	21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10
	22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07
	23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05
	25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01
	30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93
	40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84
	60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75
	120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66

Tabla Nº 16

PERCENTILES t(p) DE LA DISTRIBUCION t DE STUDENT

Grados de libertad	99%	95%	90%	80%	75%	70%
1	63.66	12.71	6.31	3.08	2.41	1.96
2	9.92	4.30	2.92	1.89	1.60	1.39
3	5.84	3.18	2.35	1.64	1.42	1.25
4	4.60	2.78	2.13	1.53	1.34	1.19
5	4.03	2.57	2.02	1.48	1.30	1.16
6	3.71	2.45	1.94	1.44	1.27	1.13
7	3.50	2.36	1.89	1.41	1.25	1.12
8	3.36	2.31	1.86	1.40	1.24	1.11
9	3.25	2.26	1.83	1.38	1.23	1.10
10	3.17	2.23	1.81	1.37	1.22	1.09
11	3.11	2.20	1.80	1.36	1.21	1.09
12	3.05	2.18	1.78	1.36	1.21	1.08
13	3.01	2.16	1.77	1.35	1.20	1.08
14	2.98	2.14	1.76	1.35	1.20	1.08
15	2.95	2.13	1.75	1.34	1.20	1.07
16	2.92	2.12	1.75	1.34	1.19	1.07
17	2.90	2.11	1.74	1.33	1.19	1.07
18	2.88	2.10	1.73	1.33	1.19	1.07
19	2.86	2.09	1.73	1.33	1.19	1.07
20	2.85	2.09	1.72	1.33	1.18	1.06
21	2.83	2.08	1.72	1.32	1.18	1.06
22	2.82	2.07	1.72	1.32	1.18	1.06
23	2.81	2.07	1.71	1.32	1.18	1.06
24	2.80	2.06	1.71	1.32	1.18	1.06
25	2.79	2.06	1.71	1.32	1.18	1.06
30	2.75	2.04	1.70	1.31	1.17	1.05
40	2.70	2.02	1.68	1.30	1.17	1.05
60	2.66	2.00	1.67	1.30	1.16	1.05
120	2.62	1.98	1.66	1.29	1.16	1.04